

SYNTHESEN VON INSEKTENLOCKSTOFFEN UND LOCKSTOFFÄHNLICHEN VERBINDUNGEN

von

Peter Range

aus

Groß-Schlönwitz

1973 № 233



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SYNTHESEN VON INSEKTENLOCKSTOFFEN UND LOCKSTOFFÄHNLICHEN VERBINDUNGEN

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Peter Range

aus

Groß-Schlönwitz

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 3. 5. 1973

Dekan:

Professor Dr. W. Heumann

Erstberichterstatter:

Professor Dr. H. J. Bestmann

Zweitberichterstatter:

Professor Dr. G. Hesse

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor
Dr. Hans Jürgen Bestmann, danke ich herzlich
für das große Interesse an dieser Arbeit
und die ständige Unterstützung durch
wertvolle Anregungen und Ratschläge.

Die vorliegende Arbeit entstand in der
Zeit von Juni 1970 bis November 1972 im
Institut für Organische Chemie II der Uni-
versität Erlangen-Nürnberg.

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

	Seite
A Allgemeiner Teil	1
1. 1. Definition	1
1. 2. Chemische Struktur der Sexuallockstoffe	1
1. 3. Wirkungsweise	2
1. 4. Isolierung und Identifizierung der Sexuallockstoffe	2
1. 5. Wirksamkeitsbestimmung von Sexuallockstoffen	4
1. 6. Bestimmung der Rezeptorspezifität	7
1. 7. Lockstoff-Rezeptor-Modell	7
 B Eigene Arbeiten	 9
2. Allgemeiner Teil	9
2. 1. Synthese der Isomeren des Essigsäure-[cis-9-tetradecenyl-1-esters] und des cis-9-Tetradecensäureäthylesters	9
2. 2. Abwandlung der funktionellen Endgruppen der Isomeren des Essigsäure-[cis-9-tetradecenyl-1-esters] und des cis-Tetradecensäureäthylesters	14
2. 3. Synthese der Ketonisomeren des cis-9-Tetradecensäureäthylesters	16
2. 4. Synthese des Essigsäure-[trans-9-tetradecenyl-1-esters]	17
2. 5. Chromatographische und IR-spektroskopische Untersuchungen des cis-trans-Isomeren-Gemisches des Essigsäure-[9-tetradecenyl-1-esters]	22

2. 6.	Synthese des 9-Tridecenols, des 9-Tetradecenols und des 9-Pentadecenols nach der trans-Carbonyl-olefinierungsmethode	27
2. 7.	Isomerisierung des Essigsäure-[cis-9-teradecenyl-1-esters]	27
2. 8.	Versuch einer Synthese des 4-Oxo-trans-2-hexenals	29
2. 9.	Zusammenfassung	29
C	Diskussion der Meßergebnisse	33
3.	Auswertung der tabellarischen Übersicht der Meßergebnisse	33
3. 1.	Einfluß der Verzweigung der Kohlenstoffkette bei lockstoffähnlichen Verbindungen unter Beibehaltung der Doppelbindungsposition und Variation der funktionellen Endgruppen	33
3. 1. 1.	Wirkungsabfall bei Verzweigung der Kohlenstoffkette der lockstoffähnlichen Verbindungen	33
3. 2.	Einfluß der funktionellen Endgruppenvariation der verzweigten lockstoffähnlichen Verbindungen unter Beibehaltung der Kettenlänge der Verzweigungs- und der Doppelbindungsposition	35
3. 2. 1.	Korrelation der Acetat-Gruppe mit der primären Alkohol-Gruppe der lockstoffähnlichen Verbindung	35
3. 2. 2.	Korrelation der Ester-Gruppen der lockstoffähnlichen Verbindungen	35

3. 2. 3.	Relative Wirksamkeit der funktionellen Endgruppen bei lockstoffähnlichen Verbindungen für Lockstoffrezeptoren	36
3. 3.	Einfluß der Veränderung der Doppelbindung von cis nach trans unter Beibehalt der Doppelbindungsposition	36
3. 4.	Hypothetische Modellvorstellung zur Wechselwirkung zwischen Pheromon und Rezeptor	36
3. 5.	Anwendung in der Schädlingskontrolle	38
D	Experimenteller Teil	39
E	Zusammenfassung	74

A Allgemeiner Teil

1. 1. Definition

Im physiologischen Geschehen des Insektenkörpers spielen zwei Gruppen von Wirkstoffen, die Hormone und Pheromone, eine entscheidende Rolle. Während Hormone innerhalb des produzierenden Individuums bestimmte Körperfunktionen steuern, werden die Pheromone nach außen abgegeben und ermöglichen damit die Kommunikation zwischen Individuen derselben Art¹⁾.

Eine Untergruppe der Pheromone sind die Insekten-Sexuallockstoffe, auch Sex-Pheromone genannt²⁾. Diese dienen der Orientierung der Geschlechter zueinander und der Auslösung der Kopulationsbereitschaft³⁾. Je nach Funktion unterteilt man in zwei Gruppen:

- a) rein aphrodisierende Wirkung auf den Partner
- b) spezifische Lockwirkung des weiblichen Pheromons auf das Männchen.

1. 2. Chemische Struktur der Sexuallockstoffe

Die bis jetzt bekannten und in ihrer Struktur aufklärten Sexuallockstoffe der Insekten lassen sich nach ihrer chemischen Struktur in drei Gruppen unterteilen:

-
- 1) P. Karlson und A. Butenandt, Ann. Rev. Entomol. 4, 39 (1959).
 - 2) M. Jacobson, N. Green, D. Warthen, Ch. Harding und H. H. Toba, Chemicals Controlling Insect Behavior, M. Beroza (Editor), S. 3, Academic Press, New York und London 1970.
 - 3) E. Priesner, 1. Internat. Symp. Olfaction and Taste, C. Pfaffmann (Editor), S. 235, Rockefeller Univ. Press, New York 1969.

- a) einfach und zweifach ungesättigte Alkohole, Aldehyde und Ester, sowohl verzweigt als auch unverzweigt.
- b) verzweigte Kohlenwasserstoffe, aliphatische Epoxide und Säuren.
- c) Terpenähnliche Verbindungen.

Die größte Anzahl der bekannten Insekten-Sexuallockstoffe gehört der Gruppe a) an.

1. 3. Wirkungsweise

Die von weiblichen und männlichen Tieren⁴⁾ meist aus Drüsen am Hinterende des Insektenkörpers abgesonderten Lockstoffe regeln zahlreiche Verhaltensformen. Mit Riechrezeptoren der Antenne werden von manchen Arten noch äußerst geringe Spuren dieser Pheromone erkannt. So reagieren die Riechzellen des Seidenspinnermännchens (*Bombyx mori*) auf ein einzelnes Lockstoffmolekül mit einem Nervenimpuls⁵⁾.

1. 4. Isolierung und Identifizierung der Sexuallockstoffe

Die weiblichen Sexualpheromone der Lepidopteren werden aus Drüsen ausgeschieden, die sich, wie am Weibchen des Seidenspinners gezeigt wird, auf den Endgliedern des Unterleibs befinden (Abbildung 1).

4) T. E. Pliske und T. Eisner, Science (Washington) 164, 1170 (1969).

5) K. E. Kaissling und E. Priesner, Naturwissenschaften 57, 23 (1970).

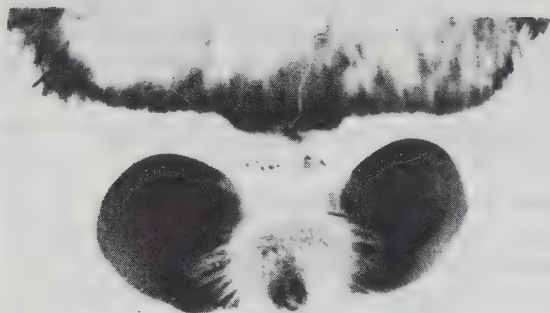


Abbildung 1. Sacculi laterales⁶⁾ des Seiden spinners

Während des ganzen Lebens produziert jedes Seiden spinnerweibchen etwa $1\mu\text{g}$ an Lockstoff⁷⁾.

Zur Isolierung des Sexuallockstoffes werden die End-segmente von noch nicht befruchteten Weibchen benutzt, die drei bis fünf Tage alt sind. Aus dem Drüsen-Extrakt erhält man eine Mischung von Verbindungen, die durch Destillation und chromatographische Methoden in eine

6) R. A. Steinbrecht, Z. Zellforsch. 64, 227 (1964).

7) R. A. Steinbrecht, Z. Vergl. Physiol. 48, 341 (1964).

Anzahl von Fraktionen aufgetrennt wird. Daraus ermittelt man mit biologischen Tests^{8), 9), 10)} die aktive Pheromon-Fraktion. Eine endgültige Reinigung kann mit der präparativen Gaschromatographie erreicht werden. 10mg des reinen Lockstoffes reichen für eine Struktur-aufklärung meistens aus.

1. 5. Wirksamkeitsbestimmung von Sexuallockstoffen

Mangelnde Aktivität von Sexuallockstoffen¹¹⁾ im Verhaltensversuch kann auf eine hohe Konzentration in der Falle, auf Verunreinigungen, auf die Inhibitorwirkung^{12), 13)} von inaktiven Isomeren oder auf die fehlende Wirkung eines Synergisten^{13), 14)} zurückgeführt werden. Eine für die Lockstoffrezeptoren einer Art

-
- 8) M. Yamada, Control of Insect Behavior by Natural Products, D. L. Wood, R. M. Silverstein und M. Nakajima (Editoren), S. 317, Academic Press, New York und London 1970.
 - 9) W. E. Burkholder, Control of Insect Behavior by Natural Products, D. L. Wood, R. M. Silverstein und M. Nakajima (Editoren), S. 1, Academic Press, New York und London 1970.
 - 10) M. Beroza, Chemicals Controlling Insect Behavior, M. Beroza (Editor), S. 145, Academic Press, New York und London 1970.
 - 11) K. Eiter, E. Truscheit und M. Boness, Liebigs Ann. Chem. 709, 29 (1967).
 - 12) W. L. Roelofs und A. Comeau, Nature (London) 220, 600 (1968).
 - 13) W. L. Roelofs und A. Comeau, J. Insect. Physiol. 17, 435 (1971).
 - 14) G. M. Meyer, F. J. Ritter und C. J. Persoons, Science (Washington) 175, 1469 (1972).

sehr wirksame Substanz muß daher nicht unbedingt auch im Verhaltenstest sehr hohe Wirkung zeigen. Zur Vermeidung von Fehlschlüssen erfolgte die Wirksamkeitsbestimmung der von uns hergestellten Substanzen daher elektrophysiologisch. In Form langsamer Summenpotentiale (Elektroantennogramm, EAG) werden die Antworten von Lockstoffrezeptorzellen einer Antenne mit Mikro-Kapillarelektroden, die mit Ringerlösung gefüllt sind, gemessen (Abbildung 2).

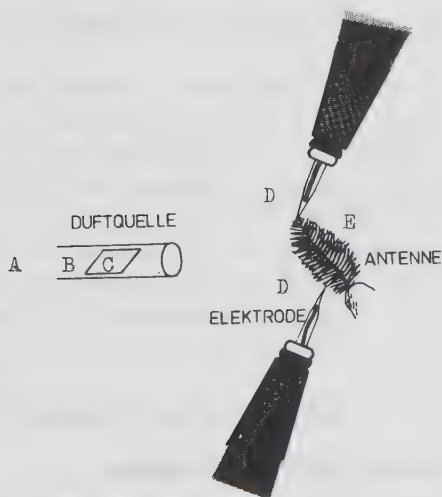


Abbildung 2. Versuchsschema zur EAG-Messung

A Konstanter Luftstrom, B Glasröhre, C Filterpapier,
D Mikro-Kapillar-Elektrode, E Antenne.

Bei diesem EAG-Test wird ein Filterpapier (C) mit einer definierten Menge Lockstoff in eine Glasröhre (B) gebracht, durch die ein konstanter Luftstrom (A) auf die Antenne (E) geleitet wird. Durch Variation von Luftstrom und Lockstoffkonzentration auf dem Filterpapier kann die Lockstoffkonzentration an der Antenne geändert werden.

Die Dauer des Luftstroms an der Antenne wird mit einem Thermistor gemessen (Abbildung 3, Kurve 1). Diese Reizdauer beträgt eine Sekunde, der Peakbreite AB entsprechend (Kurve 1).

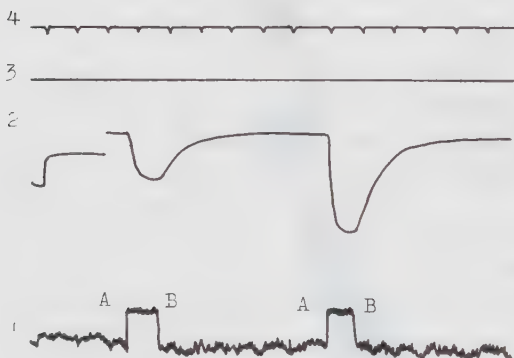


Abbildung 3. Elektroantennogrammaufzeichnung

1 Luftstrommessung, 2 Potentialverlauf, 3 Kontrollkurve, 4 Zeitmessung.

Die Potentiale der Rezeptorzellen werden elektronisch verstärkt und aufgezeichnet (Abbildung 3, Kurve 2).

Die Reizquellenbeladung erstreckt sich über einen Bereich von $10^{-5} \mu\text{g}$ bis $10^3 \mu\text{g}$. Alle Bestimmungen erfolgen in aufsteigender Konzentration. Gewertet wird die Amplitude des während der Reizsekunde ausgelösten Antennogramms. Sie wird entsprechend der zeitlichen und interindividuellen Schwankung der Antwort der Antennenpräparate auf Standard-Testreize korrigiert. Die Wirksamkeit von Testsubstanzen wird angegeben als Verhältnis der Reizquellenmengen, die bei derselben Reizanordnung zur Auslösung amplitudengleicher EAG-Antworten benötigt werden.

1. 6. Bestimmung der Rezeptor-Spezifität

Eine stufenweise Abwandlung des arteigenen Lockstoff-Moleküls erlaubt Einblicke in das Reaktionsspektrum^{15), 16)} der Lockstoffrezeptoren der betreffenden Art. Wie Einzelableitungen zeigen, erregen das arteigene Molekül, bestimmte Isomeren und die chemisch noch unbekannten Lockstoffe bestimmter anderer Arten dieselbe Zelle. Sie unterscheiden sich in der Lage der Schwellen und im Verlauf der Intensitätskennlinien. Der arteigene Lockstoff erweist sich dabei stets als am wirksamsten.

1. 7. Lockstoff-Rezeptor-Modell

Aus dem Reaktionsspektrum der Lockstoffrezeptoren lassen sich hypothetische Modelle der Wechselwirkung des Pheromons mit Empfängerstrukturen der Zelle ableiten. Einem kürzlich vorgeschlagenem Modell¹³⁾ und

15) E. Priesner, Verh. d. Dtsch. Zool. Ges. 22, 337 (1970).

16) E. Priesner, Fortschr. Zoologie (im Druck).

dem neuen Rezeptormodell von Bestmann und Priesner¹⁷⁾ liegen physikalisch-chemische Prozesse zu Grunde, wie sie für Enzyme beschrieben sind. Dabei können flexible Membran-Proteine unterschiedliche Konformationen annehmen.

Die Wechselwirkung des Lockstoffmoleküls mit bestimmten Proteinsegmenten ruft Konformationsänderungen des Proteins hervor, die das Molekül in die richtige Stellung zu aktiven Zentren bringen. Eine optimale Wechselwirkung mit Konformationsänderungen und Reizwirkung tritt nur bei genauer Übereinstimmung des Lockstoffmoleküls mit den aktiven Stellen auf. Aktive Stellen sind dem Molekülanfang, dem Molekülende und den funktionellen Gruppen zuzuordnen.

17) H. J. Bestmann und E. Priesner, Bericht an die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, vom Dezember 1972.

B Eigene Arbeiten

2. Allgemeiner Teil

2. 1. Synthese der Isomeren des Essigsäure- [cis-9-tetradecenyl-1-esters] und des cis-9-Tetradecensäureäthylesters

Die bis jetzt veröffentlichten Arbeiten über Lockstoff-rezeptoren erlauben noch keine Aussagen über den physikalisch-chemischen Mechanismus der Wechselwirkung zwischen Lockstoffmolekül und Rezeptor. Solche Aussagen (und damit eine Prüfung des unter 1. 6. genannten Modells) könnten jedoch möglich werden, wenn es gelingt, die mit schrittweiser Änderung eines Lockstoffmoleküls erfolgende Wirkungsänderung quantitativ zu verfolgen. Ziel dieser Arbeit war es, geeignete Lockstoffisomeren zu synthetisieren, die derartige Rückschlüsse auf Eigenschaften von Lockstoffrezeptoren ermöglichen. Abgewandelt wurde der Sexuallockstoff der Motte *Spodoptera frugiperda* (J. E. Smith), Essigsäure- [cis-9-tetradecenyl-1-ester]¹⁸⁾ und die Verbindung cis-9-Tetradecensäureäthylester¹⁹⁾, die eine, einem Lockstoff entsprechende, hohe biologische Aktivität besitzt.

18) H. J. Bestmann, P. Range und R. Kunstmann, Chem. Ber. 104, 65 (1971).

19) W. Stransky, einzureichende Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1972.

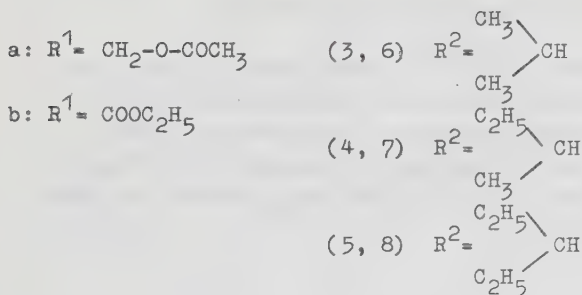
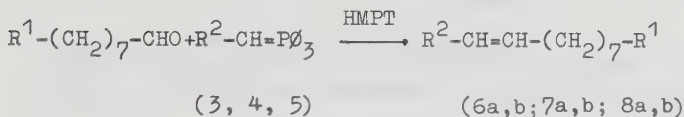
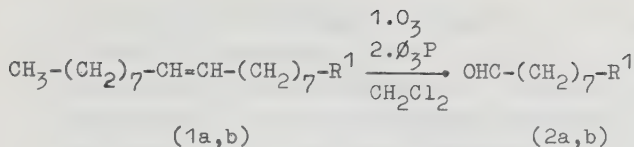
Man geht von Essigsäure-[9-octadecenyl-1-ester] (1a) aus, spaltet ihn mit Ozon zum 9-Acetoxy-nonanal (2a) und setzt diesen durch cis-Carbonylolefinierung stereospezifisch, mit einem trans-Gehalt kleiner als 5%²⁰⁾, in Hexamethylphosphorsäuretriamid⁺) mit den verzweigten Alkyliden-triphenylphosphoranen 2-Methyl-propyliden-triphenylphosphoran (3), 2-Methyl-butyli- den-triphenylphosphoran (4) und 2-Äthyl-butyli- den-triphenylphospho- ran (5) zu den Verbindungen
Essigsäure-[11-methyl-cis-9-dodecenyl-1-ester] (6a)
Essigsäure-[11-methyl-tridecenyl-1-ester] (7a) und
Essigsäure-[11-äthyl-cis-9-tridecenyl-1-ester] (8a) um
(vergl. Tabelle 1, S. 31).

Oleinsäureäthylester (1b) mit Ozon zum 8-Carboäthoxy- octanal (2b) gespalten, liefert in der cis-Carbonyl- olefinierung stereospezifisch, mit einem trans-Gehalt kleiner als 5%²⁰⁾, in HMPT mit den verzweigten Alkyliden- triphenylphosphoranen 2-Methyl-propyliden-triphenyl- phosphoran (3), 2-Methyl-butyli- den-triphenylphosphoran (4) und 2-Äthyl-butyli- den-phosphoran (5) die Verbin- dungen

11-Methyl-cis-9-dodecensäureäthylester (6b)
11-Methyl-cis-9-tridecensäureäthylester (7b) und
11-Äthyl-cis-9-tridecensäureäthylester (8b) (vergl.
Tabelle 1, S. 31).

20) W. Stransky, Diplomarbeit Universität Erlangen- Nürnberg 1970.

+) Im weiteren Verlauf der Arbeit wird Hexamethylphos- phorsäuretriamid mit HMPT bezeichnet.



Eine Ozonolyse des Oleylalkohols²¹⁾ und ebenso seines Tetrahydropyranyläthers²²⁾ führten zu keiner präparativ verwertbaren Synthese des entsprechenden Aldehydes. Eine Doppelbindungsspaltung mit Kaliumperjodat und Os-

21) B. Helferich und W. Schäfer, Chem. Ber. 57, 1914 (1924).

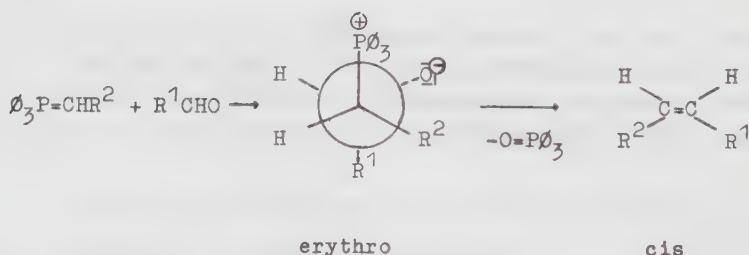
22) P. Deslongchamps und Cl. Moreau, Can. J. Chem. 49, 2465 (1971).

miuntetroxid²³⁾ brachte kein Ergebnis. Eine Reduktion der Ozonolyseprodukte mit Zink in Eisessig¹⁷⁾ ergab wechselnde Ausbeuten. Eine Trennung des Nonanals und des 8-Carboäthoxyoctanals (2b) über das Additionsprodukt des Dianilinoäthans²⁴⁾ von den übrigen Ozonolyseprodukten war nicht möglich.

Die Phosphorane wurden in HMPT mit Kalium¹⁹⁾ aus den entsprechenden Phosphoniumbromiden hergestellt.

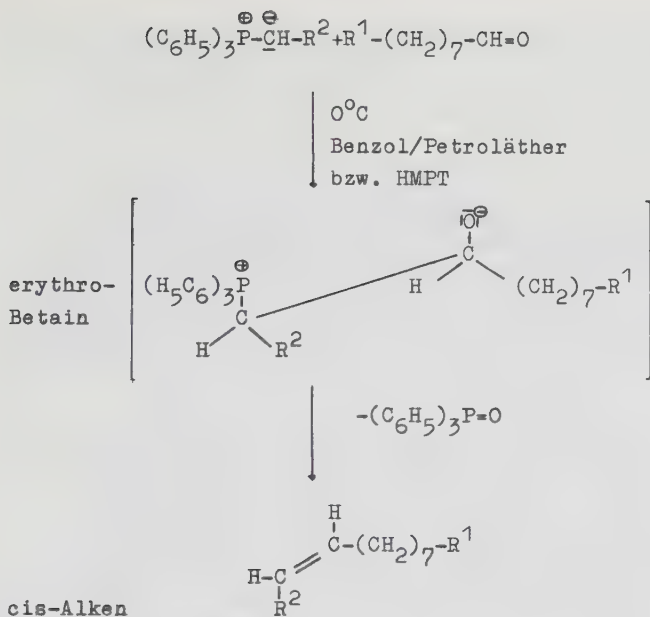
cis-stereospezifische Carbonylolefinierung

Die Wittig-Reaktion des 9-Acetoxy-nonanaldehydes und des 8-Carboäthoxyoctanals mit verzweigten und unverzweigten Alkyl-triphenylphosphoranen zu den cis-9-Estern wurde nach W. Stransky vorgenommen, der den stereochemischen Verlauf der Carbonylolefinierung in HMPT untersucht hatte²⁰⁾.



23) H. A. Heid, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1971.

24) M. W. Wanzlick und W. Löchel, Chem. Ber. 86, 1463 (1953).



Die dargestellten Verbindungen erschienen gaschromatographisch zwar als einheitlich, aus den IR-Spektren war jedoch auf einen geringen Anteil an trans-Produkt (maximal 5%) neben hauptsächlich cis-Produkt zu schließen. Dieses konnte durch dünnschichtchromatographische Versuche bestätigt werden.

9-Acetoxy-nonanal (2a) und 8-Carboäthoxyoctanal (2b)

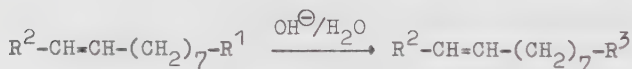
Bei der reduktiven Aufarbeitung der Ozonide von 1a und 1b mit Zink in Eisessig²¹⁾ ist eine teilweise Oxydation von 2a und 2b nicht auszuschließen. Um diese zu vermeiden, wurde absolutes, peroxydfreies Methylenchlorid und als Reduktionsmittel Triphenylphosphin²⁵⁾ verwandt.

25) G. Hesse, E. Bayer und P. Thieme, Chem. Ber. 99, 1810 (1966).

Das Triphenylphosphinoxid wurde in der Kälte mit Petroläther ausgefällt. Die Rektifikation über eine Silberspiegelkolonne ergab reines 2a bzw. 2b in einer Ausbeute von 70%.

2. 2. Abwandlung der funktionellen Endgruppen der Isomeren des Essigsäure-[cis-9-tetradecenyl-1-esters] und des cis-9-Tetradecensäureäthylesters

Die Verseifung der Verbindungen Essigsäure-[11-methyl-cis-9-dodecenyl-1-ester] (6a), Essigsäure-[11-methyl-tridecenyl-1-ester] (7a) und Essigsäure-[11-äthyl-cis-9-tridecenyl-1-ester] (8a) liefert die Alkohole 11-Methyl-cis-9-dodecenol (9a), 11-Methyl-cis-9-tridecenol (10a), 11-Äthyl-cis-9-tridecenol (11a) (vergl. Tabelle 1 S. 31), und der Verbindungen 11-Methyl-cis-9-dodecensäureäthylester (6b), 11-Methyl-cis-9-tridecensäureäthylester (7b) und 11-Äthyl-cis-9-tridecensäureäthylester (8b) die Carbonsäuren 11-Methyl-cis-9-dodecensäure (9b), 11-Methyl-cis-9-tridecensäure (10b) und 11-Äthyl-cis-9-tridecensäure (11b) (vergl. Tabelle 1 S. 31).



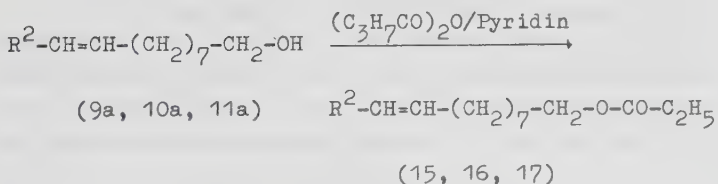
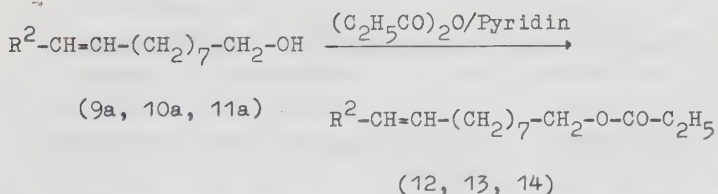
(6a,b; 7a,b; 8a,b)

(9a,b; 10a, b; 11a,b)

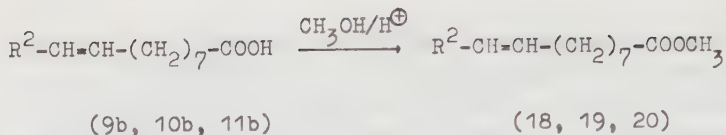
a: $R^3 = CH_2-OH$

b: $R^3 = COOH$

Setzt man die Alkohole 11-Methyl-cis-9-dodecenol (9a), 11-Methyl-cis-9-tridecenol (10a) und 11-Äthyl-cis-9-tridecenol (11a) in Pyridin mit Propionanhydrid bzw. Butyranhydrid um, so erhält man die Ester Propionsäure-[11-methyl-cis-9-dodecenyl-1-ester] (12), Propionsäure-[11-methyl-cis-9-tridecenyl-1-ester] (13), Propionsäure-[11-äthyl-cis-9-tridecenyl-1-ester] (14), Buttersäure-[11-methyl-cis-9-dodecenyl-1-ester] (15), Buttersäure-[11-methyl-cis-9-tridecenyl-1-ester] (16) und Buttersäure-[11-äthyl-cis-9-tridecenyl-1-ester] (17) (vergl. Tabelle 1 S. 31).



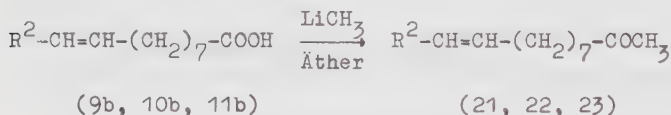
Die Säuren 11-Methyl-cis-9-dodecensäure (9b), 11-Methyl-cis-9-tridecensäure (10b) und 11-Äthyl-cis-9-tridecensäure (11b) mit Methanol verestert geben die Ester 11-Methyl-cis-9-dodecensäuremethylester (18), 11-Methyl-cis-9-tridecensäuremethylester (19), 11-Äthyl-cis-9-tridecensäuremethylester (20) (vergl. Tabelle 1 S. 31).



Eine Umesterung des 11-Methyl-cis-9-dodecensäureäthylesters (6b) mit abs. Methanol und Amberlite IRA 400²⁶⁾ führte zu keinem Erfolg.

2. 3. Synthese der Ketonisomeren des cis-9-Tetradecensäureäthylesters

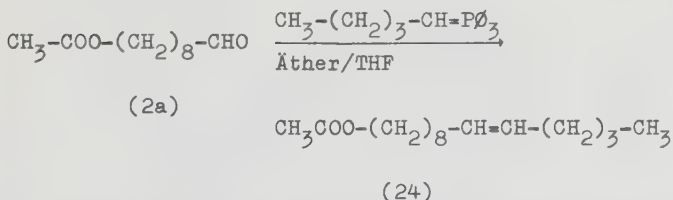
Die Umsetzung der Säuren 11-Methyl-cis-9-dodecensäure (9b), 11-Methyl-cis-9-tridecensäure (10b) und 11-Äthyl-cis-9-tridecensäure (11b) mit Lithiummethyl²⁷⁾ ergibt die Ketone 12-Methyl-cis-10-tridecenon-2 (21), 13-Methyl-cis-10-tetradecenon-2 (22) und 13-Äthyl-cis-10-tetradecenon-2 (23) (vergl. Tabelle 1 S. 31).



-
- 26) W. Pereira, V. Close, W. Patton und B. Halpern, J. Chem. Soc. 1969, 2032.
 27) H. O. House und T. M. Bare, J. Org. Chem. 33, 943 (1968).

2. 4. Synthese des Essigsäure-[trans-9-tetradecenyl-1-esters]

Essigsäure-[trans-9-tetradecenyl-1-ester] ist der Insekten-Sexuallockstoff der Motte *Bryotropa* (B2)¹²⁾. Man setzt 9-Acetoxynonanal (2a) durch trans-Carbonylolefinierung²⁸⁾ mit Lithiumdiisopropylamid zu Essigsäure-[trans-tetradecenyl-1-ester] (24) um.

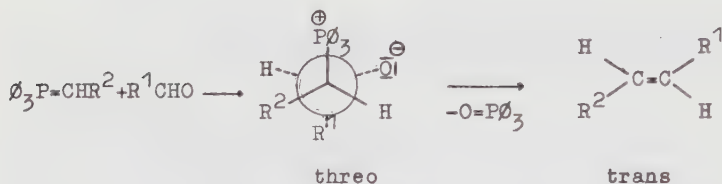


Das cis-trans-Isomerenverhältnis der Verbindung (24) beträgt auf Grund IR-spektroskopischer Untersuchung 70:30 (vergl. Absatz 2. 5. S. 22). Die reine Verbindung Essigsäure-[trans-9-tetradecenyl-1-ester] (24) erhält man durch präparative Dünnschichtchromatographie (vergl. Absatz 2. 5. S. 22). Bei trans-Olefinierung mit den Basen Lithiumbutyl und Lithiumphenyl konnten nur gaschromatographische Mengen erhalten werden.

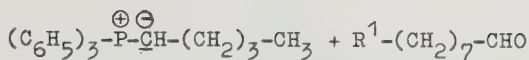
28) M. Schlosser und K. F. Christmann, *Liebigs Ann. Chem.* 708, 1 (1967); M. Schlosser, K. F. Christmann und A. Piskala, *Chem. Ber.* 103, 2820 (1970).

Essigsäure-[trans-9-tetradecenyl-1-ester]

Da sowohl die cis- als auch die trans-Verbindung biologisch aktiv ist, sollte, nachdem die Synthese des Essigsäure-[cis-9-tetradecenyl-1-esters] geglückt war¹⁸⁾, die trans-Verbindung stereospezifisch hergestellt werden.



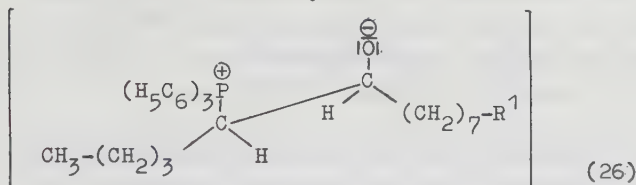
Die Wittig-Reaktion des 9-Acetoxy-nonanal mit n-Pentyliden-triphenylphosphoran zum Essigsäure-[trans-9-tetradecenyl-1-ester] (24) wurde nach M. Schlosser und K. F. Christmann vorgenommen²⁸⁾.



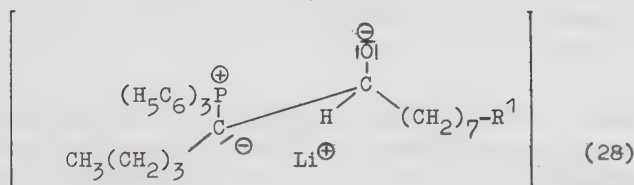
(25)

-78°C
THF/Äther

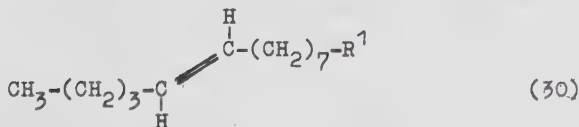
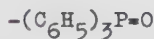
(2a)



Li-diiso-
propylamid
(27)
-78°C



K-tert.
Butanolat
tert.-Butanol
(1:1 Komplex)
(29)
-30°C



Bei der transselektiven Carbonylolefinierung soll das Ylid (25) nach der Reaktion mit dem Aldehyd (2a) zum threo-Betain (26) bei -78°C mit einer lithiumorganischen Verbindung (27) zum Betain-Ylid (28) reagieren. Mit Kalium-tert.-Butanolat/tert.-Butanol (1:1 Komplex) (29) wird Triphenylphosphinoxid abgespalten unter Bildung des trans-Alkens(24).

Bei der trans-Carbonylolefinierung kann auch mit einem Lithiumsalzfreien Ylid (30) und dem Aldehyd (2a) das trans-Alken hergestellt werden. Durch Zugabe von Lithiumperchlorat (32) verschiebt sich das Diastereomergleichgewicht zwischen erythro- und threo-Betain (31) zu Gunsten des threo-Betains (33). Das threo-Betain (33) wird bei -78°C mit Chlorwasserstoff in Äther umgesetzt. Das trans-Alken (31) bildet sich mit Kalium-tert.-Butanolat (34) unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid.

Bei unserer Synthese wurde erstmalig das Lithiumdiisopropylamid genommen, hergestellt aus Lithiummethyl und Diisopropylamin²⁹⁾. Das tert.-Kaliumbutanolat führte zu einer teilweisen Abspaltung der Essigsäure von (24), sodaß mit Acetanhydrid/Phosphorsäure nachacetyliert wurde³⁰⁾.

29) G. Wittig und A. Hesse, Org. Synth. 50, 66 (1970).

30) A. J. Fatiadi, Carbonhyd. Res. 6, 237 (1968).

IR-spektroskopische Untersuchungsmethoden zeigten, daß die Verbindung(24) zu 30% neben 70% Essigsäure-[cis-9-tetradecenyl-1-ester] entstanden war.

Der reine Essigsäure-[trans-9-tetradecenyl-1-ester] wurde durch zweimalige präparative Dünnschichtchromatographie an mit Silbernitrat imprägniertem Kieselgel und Benzol als Laufmittel erhalten.

2. 5. Chromatographische und IR-spektroskopische Untersuchungen des cis-trans-Isomeren-Gemisches des Essigsäure-[9-tetradecenyl-1-esters]

Eine Trennung der cis-trans-Isomeren des Essigsäure-[9-tetradecenyl-1-esters] gelingt an mit Silbernitrat imprägnierten³¹⁾ PSC-Fertigplatten Kieselgel 60F₂₅₄ 20cm · 40cm für die präparative Schichtchromatographie der Firma E. Merck, Laufmittel ist Benzol. Die reinen cis-trans-Isomeren wurden zur IR-spektroskopischen Konzentrationsbestimmung des cis-trans-Gemisches verwendet.

Dabei wurden die Substanzen in einer KBr-Küvette (Schichtdicke 0,015mm) am Infrarotspektrographen Beckman IR 12 sowohl im Einstrahl- als auch im Doppelstrahlverfahren vermessen. Die Auswertungen der Messungen beruhten auf der "base-line"-Methode^{32), 33)}. Zur Bestimmung der Konzentrationen wurden die folgenden Banden herangezogen: Bande bei 968cm^{-1} ($=\text{CH}_{\text{out of plane}}$) für die Konzentration des trans-Isomeren,

31) F. C. den Boer, Z. Analyt. Chem. 205, 308 (1964).

32) J. J. Heigl, M. F. Bell und J. U. White, Anal. Chem. 19, 293 (1947).

33) W. Brügel, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, S. 227-264, Dr. Dietrich Steinkopf Verlag, Darmstadt 1954.

Bande 3007cm^{-1} ($=\text{CH}_{\text{Valence}}$) und Bande bei 723cm^{-1} ($=\text{CH}_{\text{out of plane}}$) für die Konzentration des cis-Iso-
meren im cis-trans-Isomerengemisch des Essigsäure-
[tetradecenyl-1-esters] (24).

Es mußten folgende Voraussetzungen zu Grunde gelegt
werden:

- a) Vorliegen der reinen cis- bzw. trans-
Verbindung des Essigsäure-[tetradecenyl-
1-esters] (24) (chromatographisch rein)
- b) Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes
$$E = \epsilon \cdot c \cdot d$$

(E=Extinktion, ϵ =Extinktionskoeffizient,
c=Konzentration, d=Schichtdicke)

Die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes konnte
nicht überprüft werden, da zur Aufnahme von Eichmes-
sungen in einer Verdünnungsreihe nicht genügend Sub-
stanz vorhanden war. Es wurde deshalb angenommen, daß
das Lambert-Beersche Gesetz für 100% Substanzkonzen-
tration innerhalb einer tragbaren Fehlergrenze Gültig-
keit hat. Eine Fehlerbreite von 3 - 5% ist damit von
vorherein anzunehmen.

Die Extinktionen der reinen cis- bzw. trans-Verbindung
und des Gemisches wurden nach der "base-line"-Methode³²⁾
an den angegebenen Banden ermittelt.

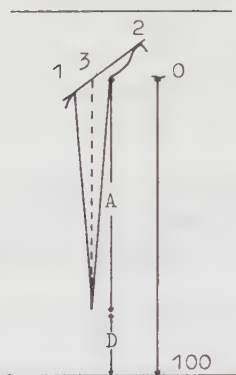


Abbildung 4. IR-spektroskopische Konzentrationsbestimmung nach der "base-line"-Methode

A Absorption, D Durchlässigkeit

Als "base-line" wurde die Verbindungslinie zwischen den nächstliegenden Punkten maximaler Durchlässigkeit (Punkt 1 und 2) im Spektrum gewählt. Das Lot auf die maximale Absorption der Bande ergab Punkt 3. Die Durchlässigkeit D errechnete sich aus der Absorptionsdifferenz von 100 und A. Aus der Durchlässigkeit D wurde die Extinktion E nach der Formel

$$E = 2 - \log D$$

berechnet. Wenn z. B. E_1 die Extinktion der reinen trans-Verbindung und E_2 die Extinktion des untersuchten cis-trans-Isomerengemisches sind, dann erhält man

aus den Gleichungen(a, b, c)die Konzentration des trans-Isomeren im cis-trans-Isomergemisch der Verbindung.

$$E_1 = d \cdot c_1 \quad (a)$$

$$E_2 = d \cdot c_2 \quad (b)$$

$$c_2 [\%] = \frac{E_1}{E_2} \cdot 100 \quad (c)$$

Mit $c_1 = 100\%$ trans-Verbindung

Man findet für die Konzentration des trans-Isomeren 31,2% und für die Konzentration des cis-Isomeren 70,8% bzw. 74,5%. Auf eine Fehlerquelle dieser Methode wurde schon hingewiesen. Es ist somit wahrscheinlich, daß die Bestimmung der Konzentrationen mit einem Fehler behaftet ist. Für die Konzentrationsbestimmung des cis-Isomeren kommt erschwerend hinzu, daß die zu den Messungen herangezogenen Banden mehr oder weniger stark überlagert werden. Deshalb kann man davon ausgehen, daß die Konzentrationsbestimmung des trans-Isomeren genauer ist. Quantitative Messungen in der gleichen Weise an dem Infrarotspektrographen Beckman IR 12 mit anderen Substanzen ergaben einen Fehler von ca 2%.

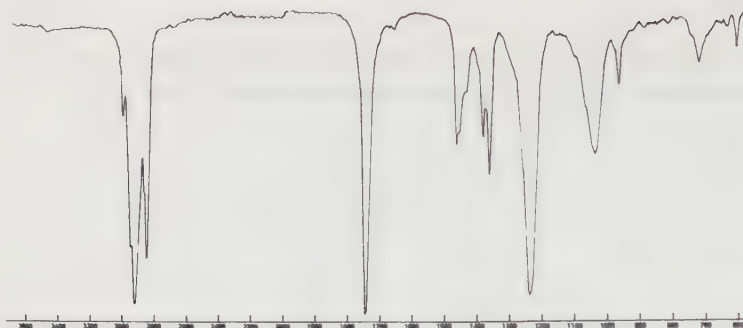


Abbildung 5. IR-Spektrum des 70:30% cis-trans-Gemisches
des Essigsäure-[9-tetradecenyl-1-esters]

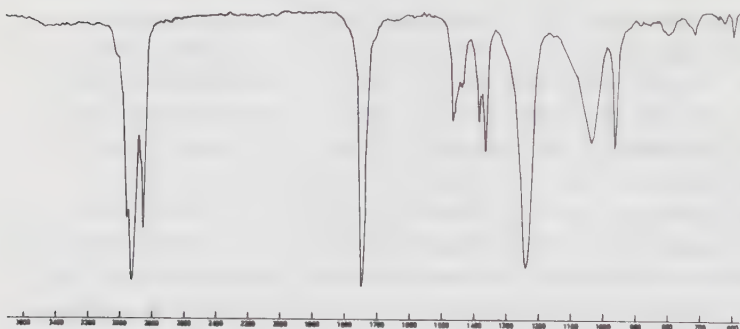


Abbildung 6. IR-Spektrum des Essigsäure-[trans-9-
tetradecenyl-1-esters]

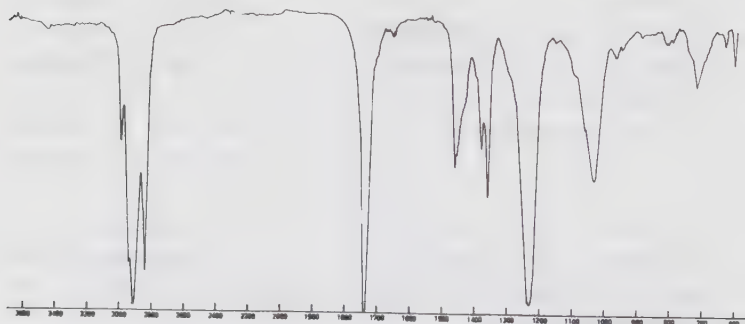
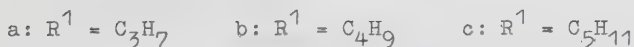
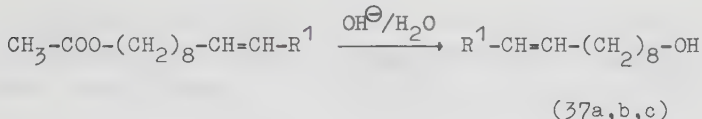
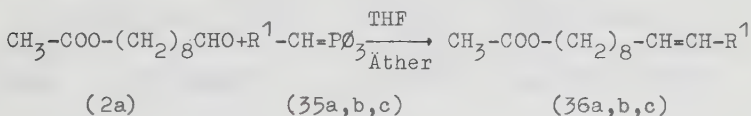


Abbildung 7. IR-Spektrum des Essigsäure-[cis-9-
tetradecenyl-1-esters]

2. 6. Synthese des 9-Tridecenols, des 9-Tetradecenols und des 9-Pentadecenols nach der trans-Carbonyl- olefinierungsmethode

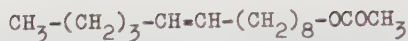
Die Alkohole 9-Tridecenol (37a), 9-Tetradecenol (37b) und 9-Pentadecenol (37c) erhält man nach der oben beschriebenen trans-Carbonyl-olefinierungsmethode mit einem cis-trans-Verhältnis von 70:30 aus 9-Acetoxynonanal (2a) mit Propyliden-triphenylphosphoran (35a), Butyliden-triphenylphosphoran (35b) und Hexyliden-triphenylphosphoran (35c) und anschließender Verseifung.



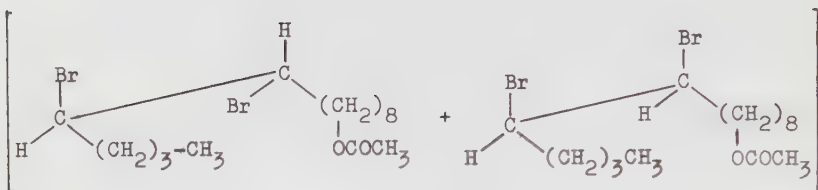
2. 7. Isomerisierung des Essigsäure-[cis-9-tetradecenyl- 1-esters]

Lagert man an Essigsäure-[cis-9-tetradecenyl-1-ester] (38) stereospezifisch Brom an, so entsteht Essigsäure-[threo-10,9-dibromtetradecanyl-1-ester] (39). Abspaltung des Broms mit Zink³⁴⁾ ergibt einen Essigsäure-[9-tetradecenyl-1-ester] (41) mit ca. 30% trans Isomeren.

34) D. E. Ames und R. E. Bowman, J. Chem. Soc. 1951, 1079.



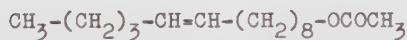
(38)



(39)

Zn
78°C

(40)



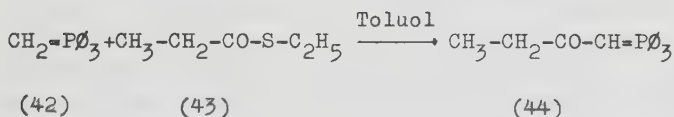
(41)

Isomerisierungen mit Jod oder Arsen führen zu keiner Veränderung im cis-trans-Verhältnis des Essigsäure-[cis-9-tetradecenyl-1-esters].

2. 8. Versuch einer Synthese des 4-Oxo-trans-2-hexenals

Die Verbindung 4-Oxo-trans-2-hexenal ist ein Pheromon des Wasser-Käfers, *Sigara falleni* (Fieb.)³⁵⁾.

Methyliden-triphenylphosphoran (42) wird durch C-Acylierung³⁶⁾ mit Thiopropionsäure-S-äthylester (43) zu Propionylmethyliden-triphenylphosphoran (44) umgesetzt.



Die Umsetzung des Propionylmethyliden-triphenylphosphorans (44) mit polymerem Glyoxal in Äthanol ergab ein Aldehydgemisch.

2. 9. Zusammenfassung

Vergleicht man die Synthesen des Essigsäure-[cis-9-tetradecenyl-1-esters] und seiner Isomeren mit den in der Literatur beschriebenen³⁷⁾, so zeigen sich große präparative Vorteile, die sich vor allem in der Aufarbeitung und in der Ausbeute bemerkbar machen. Man gelangt in zwei Stufen, Ozonolyse der Doppelbindung

35) A. R. Pinder und B. W. Staddon, J. Chem. Soc. 1965, 2955.

36) H. J. Bestmann und B. Arnason, Chem. Ber. 95, 1513 (1962).

37) M. Schwarz und R. M. Waters, *Synthesis* 1972, 567.

und cis-spezifische Carbonylolefinierung zum gewünschten Lockstoff. Auf Grund der leichten Synthese können die Verbindungen auch in technischem Maßstab hergestellt werden. Alkohole, Aldehyde und Ketone, Carbonsäuren und Ester sind leicht und in guter Ausbeute darzustellen. Entsprechende Arbeiten sind im Arbeitskreis H. J. Bestmann in Vorbereitung.

Der Anwendungsbereich des Synthesewegs dürfte sämtliche Lockstoffe der Gruppe (a) in der Zukunft leicht zugänglich machen.

An dieser Stelle danke ich allen, die mir bei der Anfertigung dieser Arbeit mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben.

Tabelle 1
Hergestellte Lockstoffe
cis-ESTER⁺)

Essigsäure-[11-methyl-cis-9-dodecenyl-1-ester]	(6a)
Essigsäure-[11-methyl-cis-9-tridecenyl-1-ester]	(7a)
Essigsäure-[11-äthyl-cis-9-tridecenyl-1-ester]	(8a)

Propionsäure-[11-methyl-cis-9-dodecenyl-1-ester]	(12)
Propionsäure-[11-methyl-cis-9-tridecenyl-1-ester]	(13)
Propionsäure-[11-äthyl-cis-9-tridecenyl-1-ester]	(14)

Buttersäure-[11-methyl-cis-9-dodecenyl-1-ester]	(15)
Buttersäure-[11-methyl-cis-9-tridecenyl-1-ester]	(16)
Buttersäure-[11-äthyl-cis-9-tridecenyl-1-ester]	(17)

11-Methyl-cis-9-dodecensäuremethylester	(18)
11-Methyl-cis-9-tridecensäuremethylester	(19)
11-Äthyl-cis-9-tridecensäuremethylester	(20)

11-Methyl-cis-9-dodecensäureäthylester	(6b)
11-Methyl-cis-9-tridecensäureäthylester	(7b)
11-Äthyl-cis-9-tridecensäureäthylester	(8b)

cis-CARBONSÄUREN⁺)

11-Methyl-cis-9-dodecensäure	(9b)
11-Methyl-cis-9-tridecensäure	(10b)
11-Äthyl-cis-9-tridecensäure	(11b)

+) 95% cis

Fortsetzung Tabelle 1
Hergestellte Lockstoffe

cis-KETONE⁺)

12-Methyl-cis-10-tridecenon-2	(21)
13-Methyl-cis-10-tetradecenon-2	(22)
13-Äthyl-cis-10-tetradecenon-2	(23)

cis-ALKOHOLE⁺)

11-Methyl-cis-9-dodecenol	(9a)
11-Methyl-cis-9-tridecenol	(10a)
11-Äthyl-cis-9-tridecenol	(11a)

trans-ALKOHOLE⁺⁺)

trans-9-Tridecenol	(37a)
trans-9-Tetradecenol	(37b)
trans-9-Pentadecenol	(37c)

Chromatographisch isolierte Lockstoffe

cis-ESTER

Essigsäure-[cis-9-tetradecenyl-1-ester]

trans-ESTER

Essigsäure-[trans-9-tetradecenyl-1-ester]

+) 95% cis ++) 30% trans

C Diskussion der Meßergebnisse

3. Auswertung der tabellarischen Übersicht der Meß- ergebnisse

In der Tabelle 2³⁸⁾ (vergl. S. 34) sind eine Anzahl von Noctuiden-Arten aufgenommen, deren Lockstoff chemisch bekannt ist, oder für deren Lockstoffstruktur starke Anhaltspunkte durch indirekte Verfahren bestehen. Nur für die vier ersten Arten der Tabelle 2 und für *Acosmetia caliginosa* befindet sich das betreffende Molekül unter den im Verlauf dieser Arbeit synthetisierten Substanzen. Es handelt sich einerseits um den Essigsäure-[cis-9-tetradecenyl-1-ester], andererseits um den Essigsäure-[trans-9-tetradecenyl-1-ester] (*Acosmetia caliginosa*). Für die übrigen Arten ist der Lockstoff unter den Testsubstanzen nicht vertreten. Entsprechend fehlt bei diesen Arten in der Tabelle ein Wert 0,001µg.

3. 1. Einfluß der Verzweigung der Kohlenstoffkette bei lockstoffähnlichen Verbindungen unter Beibehal- tung der Doppelbindungsposition und Variation der funktionellen Endgruppen

3. 1. 1. Wirkungsabfall bei Verzweigung der Kohlen- stoffkette der lockstoffähnlichen Verbindungen

Vergleicht man die methyl- und äthylverzweigten Verbindungen (vergl. Tabelle 2 S. 34) mit den unverzweigten Estern bzw. Alkoholen gleicher Kettenlänge, so zeigt sich, wie Vorversuche⁺⁾ ergeben haben: Methyl-

38) E. Priesner und H. J. Bestmann, unveröffentlichter Auszug aus einer Original-Tabelle im Bericht an die Deutsche Forschungsgemeinschaft vom Dezember 1972.

+) Abschließende Versuche werden in der neuen Flugzeit gemacht.

Tabelle 2 Reaktionsschwellen (μg Reizquelle) der Lockstoffrezeptoren von 22 Lepidopteren-Arten auf 6 Insektenlockstoffe. EAG-Ableitung bei identischer Reizanordnung in von 10^{-6} μg auf 10^3 μg ansteigender Konzentration³⁸.

Lepidopteren Arten	Insektenlockstoffe	Essigsäure- [cis-9-tetra- decenyl-1- ester] (chro- matog. isol.)	Essigsäure- [11-methyl- cis-9-do- decenyl-1- ester] (5a)	Essigsäure- [11-methyl- cis-9-tri- decenyl-1- ester] (7a)	Essigsäure- [11-äthyl- cis-9-tri- decenyl-1- ester] (8a)	11-Methyl- cis-9-do- decenol (9a)	11-Methyl- cis-9-tri- decenol (10a)	11-Äthyl- cis-9-tri- decenol (11a)
<i>Culculia umbratica</i>		0,001	0,03	0,01	0,01	0,3	0,1	0,1
<i>Hyssia cavernosa</i>		0,001		0,1	0,1		1	1
<i>Polia nana</i>		0,001	0,03	0,03	0,03			
<i>Polia pisi</i>		0,001						
<i>Cerastis rubricosa</i>		0,003	0,03	0,03	0,03			
<i>Spodoptera frugiperda</i>		0,003	0,03	0,03	0,03	1	1	1
<i>Pachetra fulminea</i>		0,01	0,03	0,03	0,03	0,3	0,3	0,3
<i>Axylia putris</i>		0,01	0,1	0,03	0,03	0,3	0,1	0,1
<i>Monima gothica</i>		0,01	0,1	0,1	0,1/0,3			
<i>Agrotis exclamatoris</i>		0,01	0,3	0,1	0,1			
<i>Trichoplusia ni</i>		0,01	0,1	0,1	0,03	3	3	1
<i>Actinotia polyodon</i>		0,01	0,1	0,03	0,03	1	0,3	0,3
<i>Amathes c-nigrum</i>		0,03	0,1					
<i>Scotogramma trifolii</i>		0,01						
<i>Demas coryli</i>		0,03	0,1	0,1	0,1	3	3	3
<i>Ochroleura plecta</i>		0,1	0,3	0,3	0,3	3	3	3
<i>Rusina tenebrosa</i>		0,1	0,3	0,3	0,3	1	1	1
<i>Acronycta auricoma</i>		0,01	1	0,3	0,3	0,3	0,1	0,1
<i>Euplexia lucipara</i>		0,03						
<i>Orrhodia fragariae</i>		0,1	3	3	3	3	1	1
<i>Meristis trigrammica</i>		0,03						
<i>Cucullia artemisiae</i>		0,003	0,1	0,03	0,03	0,03	0,01	0,01

und Äthylgruppen in diesem Abschnitt des Moleküls vermindern entweder die Wirkung überhaupt nicht oder nur um den Faktor drei. Diese Aussage gilt nur für die beiden geprüften Kettenlängen mit zwölf und dreizehn C-Atomen. Weitere Untersuchungen sind das Ziel späterer Arbeiten.

Allgemein kann jedoch jetzt schon gesagt werden, daß Moleküle mit verzweigter C-Kette weniger wirksam sind als die unverzweigten Verbindungen.

3. 2. Einfluß der funktionellen Endgruppenvariation der verzweigten lockstoffähnlichen Verbindungen unter Beibehaltung der Kettenlänge der Verzweigungs- und der Doppelbindungsposition

Eine eindeutige Korrelation der abgestuften Wirksamkeit der funktionellen Endgruppen unter Beibehaltung der Kettenlänge, der Verzweigungs- und der Doppelbindungsposition ist noch nicht möglich.

3. 2. 1. Korrelation der Acetat-Gruppe mit der primären Alkohol-Gruppe der lockstoffähnlichen Verbindung

Bei den angeführten Noctuiden-Arten mit einem Essigsäureester-Lockstoff sinkt bei Abspaltung des Acetatrestes die Wirksamkeit des Moleküls um das zehn- bis hundertfache.

3. 2. 2. Korrelation der Ester-Gruppen der lockstoffähnlichen Verbindungen

Der Acetat-Lockstoff ist bei den untersuchten Noctuiden der vorherrschende Lockstofftyp. Eine Abwandlung in die Propionate und Butyrate ergibt einen Wirkungsabfall.

3. 2. 3. Relative Wirksamkeit der funktionellen Endgruppen bei lockstoffähnlichen Verbindungen für Lockstoffrezeptoren

Vergleicht man die Wirksamkeit von Acetat, Propionat, Butyrat, 2-Keton und primärem Alkohol, so kann die Wirksamkeit des Alkohols entweder mit der des Propionats, des Butyrats oder des 2-Ketons zusammenfallen. Als unwirksamste Endgruppe nicht nur für alle Noctuiden-Arten, sondern auch für alle geprüften Arten anderer Lepidopteren-Familien erweist sich die freie Carbonsäure.

3. 3. Einfluß der Veränderung der Doppelbindung von cis nach trans unter Beibehalt der Doppelbindungsposition

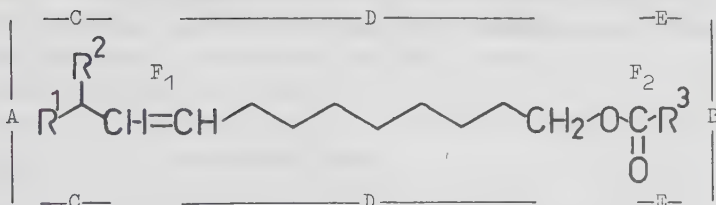
Für die Noctuiden-Arten der Tabelle 2 (vergl. S. 34) sind die analogen trans-Verbindungen gegenüber den cis-Verbindungen drei- bis zehnfach weniger wirksam¹⁷⁾. Eine Reihe weiterer Arten der Familie beantwortete dagegen die trans- stärker als die cis-Verbindungen. So ist bei der Art *Acosmetia caliginosa* der Essigsäure-[trans-9-tetradecenyl-1-ester] bei 0,001 µg, der Essigsäure-[cis-9-tetradecenyl-1-ester] dagegen erst bei 0,003 µg wirksam. Wie in anderen Familien¹³⁾, lassen sich somit auch bei Noctuiden cis- und trans-spezifische Lockstoffrezeptoren nachweisen.

3. 4. Hypothetische Modellvorstellung zur Wechselwirkung zwischen Pheromon und Rezeptor¹⁷⁾

Auf Grund der Arbeitshypothese besitzt der Rezeptor einen Anlagerungsbereich, der der Moleküllänge (A bis B) entspricht. Weiter kann man zwei Fixpunkte F_1 und

F_2 unterscheiden, die mit der Kohlenstoff-Kohlenstoff- und der Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung in Wechselwirkung treten. Durch die Fixpunkte kann der Rezeptoranlagerungsbereich in drei Abschnitte unterteilt werden:

1. Ein Rezeptorabschnitt C, der dem Alkylteil vor der Doppelbindung entspricht
2. Ein Rezeptorabschnitt D, der dem Molekülteil zwischen Doppelbindung und funktioneller Gruppe entspricht
3. Ein Rezeptorabschnitt E, der dem Alkylteil nach der funktionellen Gruppe entspricht



$R^1 = CH_3, C_2H_5$; $R^2 = CH_3, C_2H_5$; $R^3 = CH_3, C_2H_5, C_3H_7$.

Eine maximale Reizauslösung wird erreicht, wenn das angelagerte Molekül die drei Rezeptorabschnitte optimal "ausfüllt" und die funktionellen Gruppen mit den zwei Fixpunkten optimal in Wechselwirkung treten.

An einem stark vereinfachten Pheromon-Rezeptor-Modell gelang es kürzlich, die Bindung von Pheromonmolekülen an Akzeptoren in einem Computerprogramm zu simulie-

ren³⁹⁾. Für eine größere Zahl stufenweise veränderter Verbindungen entsprachen die in diesem Programm berechneten Wechselwirkungswahrscheinlichkeiten mit nur geringen Abweichungen den für diese Verbindungen gemessenen elektrophysiologischen Wirksamkeiten. Es soll versucht werden, ein ähnliches Programm auch auf die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Verbindungen anzuwenden.

3. 5. Anwendung in der Schädlingskontrolle

Auf Grund der elektrophysiologischen Wirksamkeitsbestimmungen konnten neue Verbindungen mit hoher Lockstoffaktivität gefunden werden, wie z. B. die 2-Ketone. Freilandversuche müssen jetzt ihre mögliche Verwertbarkeit als "Insektizide neuer Generation" erweisen.

39) G. Neuwirth, W. A. Kafka und E. Priesner, in Vorbereitung.

D Experimenteller Teil

4. 1. Allgemeine Darstellung von primären Bromverbindungen verzweigter Alkane⁴⁰⁾

In einen 1Liter Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer und Thermometer gibt man 3 Mol trockenen primären Alkohol des verzweigten Alkans, kühlt auf -10°C und tropft 1 Mol Phosphortribromid in einer solchen Geschwindigkeit zu, daß die Temperatur unter 0°C bleibt. Man entfernt das Kühlbad, rührt solange, bis die Reaktionsmischung Raumtemperatur erreicht hat und läßt über Nacht stehen. Das rohe Alkylbromid wird über eine Kolonne unter Vakuum (200mm) abdestilliert. Das Destillat wird auf 0°C abgekühlt und dreimal mit 250mm^3 auf ca. 0°C gekühlter conc. Schwefelsäure gewaschen, mit 10g Kaliumkarbonat geschüttelt und über eine Kolonne im Vakuum bei 200mm destilliert.

4. 1. 1. 1-Bromo-2-methylbutan

Nach Vorschrift 4. 1. aus 271g (3,07Mol) 2-Methylbutanol-1 und 304g (1,16Mol) Phosphortribromid.

Ausbeute	335g d. s. 72% d. Th.
Sdp.	$66^{\circ}\text{C}/115\text{mmHg}$
Lit. ⁴¹⁾	$117-118,4^{\circ}\text{C}/732\text{mmHg}$

40) C. R. Noller und R. Dinsmore, Org. Synth. Coll. Vol. II, 358 (1943).

41) W. L. Evers, H. S. Rothrock, H. M. Woodburn, E. E. Stahley und F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. 55, 1137 (1933).

4. 1. 2. 1-Bromo-2-äthylbutan

Nach Vorschrift 4. 1. aus 293g (2,88Mol) 2-Äthylbutanol-1 und 285g (1,06Mol) Phosphortribromid.

Ausbeute	320g d. s. 68% d. Th.
Sdp.	71-72°C/115mmHg
Analyse	$C_6H_{13}Br$ (165,09)
	ber.: C: 43,65; H: 7,94
	gef.: C: 43,25; H: 7,72

4. 2. Allgemeine Darstellung von quartären Triphenylphosphoniumsalzen

4. 2. 1. Darstellung von n-Alkyl-triphenylphosphoniumbromiden

Zu einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung von 100mMol Triphenylphosphin in Dimethylformamid gibt man 120-110mMol n-Alkylbromid (n-Propyl-n-Heptylbromid), erhitzt drei Stunden zum Sieden und gibt nach Abkühlen auf Raumtemperatur unter Rühren vorsichtig Äther bis zu einer beginnenden Trübung zu. (Einige Tropfen Essigester beschleunigen die Kristallisation). Zur vollständigen Ausfällung des n-Alkylphosphoniumbromides werden ca. 0,75 l Äther benötigt. Das Salz wird abfiltriert, mit Benzol eine Stunde zum Sieden erhitzt, wieder abfiltriert, in Chloroform gelöst, die Chloroformlösung wird zweimal mit 50ml Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Der größte Teil des Chloroforms wird anschließend abdestilliert. Das Salz wird dann wieder mit Äther ausgefällt, an der Luft getrocknet und fein pulverisiert bei 70°C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

4. 2. 1. 1. n-Butyl-triphenylphosphoniumbromid

Nach Vorschrift 4. 2. 1. aus 27,6g (200Mol) n-Butylbromid und 52,4g (200Mol) Triphenylphosphin.

Ausbeute	66,0g d. s. 82% d. Th.
Smp.	240°C
Lit. ⁴²⁾	240-241°C

4. 2. 1. 2. n-Pentyl-triphenylphosphoniumbromid

Nach Vorschrift 4. 2. 1. aus 30,4g (200Mol) n-Pentylbromid und 52,4g (200Mol) Triphenylphosphin.

Ausbeute	54,0g d. s. 65% d. Th.
Smp.	180°C
Lit. ⁴³⁾	162-163°C

4. 2. 1. 3. n-Hexyl-triphenylphosphoniumbromid

Nach Vorschrift 4. 2. 1. aus 33,2g (200Mol) n-Hexylbromid und 52,4g (200Mol) Triphenylphosphin.

Ausbeute	61,0g d. s. 71% d. Th.
Smp.	180°C
Lit. ⁴³⁾	180-182°C

42) R. Mechulam und F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc. 80, 4386 (1957).

43) G. Hofmann, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1972.

4. 2. 2. Darstellung der Triphenylphosphoniumsalze von primären Bromverbindungen verzweigter Alkane

Zu einer Suspension von 200 Mol Triphenylphosphin in n-Propanol⁴³⁾ werden 220 Mol der primären Bromverbindung des verzweigten Alkans gegeben und über Nacht zum Sieden erhitzt. Vom eventuell nicht umgesetzten Triphenylphosphin wird abdekantiert. Die Lösung wird vorsichtig unter Reiben mit dem gleichen Volumen Essigester versetzt und zur vollständigen Ausfällung des Phosphoniumsalzes Äther zugefügt. Ein eventuell ausgefallenes Öl kristallisiert bei längerem Rühren oder Reiben. Man filtriert ab, wäscht mit Äther, löst in Chloroform, wäscht die Chloroformlösung mit 25ml Wasser, trocknet mit NaSO_4 , fällen das Phosphoniumsalz mit Äther aus, trocknet an der Luft und dann bei 100°C im Ölpumpenvakuum.

4. 2. 2. 1. 2-Methyl-propyltriphenylphosphoniumbromid

Nach Vorschrift 4. 2. 2. aus 27,4g (200Mol) Isobutylbromid und 52,4g (200Mol) Triphenylphosphin.

Ausbeute	40,0g d. s. 50% d. Th.
Smp.	196°C
Analyse	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{BrP}$ (399,33)
	ber.: C: 66,17; H: 6,06
	gef.: C: 66,19; H: 6,01

4. 2. 2. 2. 2-Methyl-butyltriphenylphosphoniumbromid

Nach Vorschrift 4. 2. 2. aus 30,2g (200Mol) 1-Bromo-2-methylbutan und 52,4g (200Mol) Triphenylphosphin.

Ausbeute	40,0g d. s. 49% d. Th.
Smp.	155°C
Analyse	C ₂₃ H ₂₆ BrP (413,35)
	ber.: C: 66,83; H: 6,34
	gef.: C: 66,91; H: 6,52

4. 2. 2. 3. 2-Äthyl-butyltriphenylphosphoniumbromid

Nach Vorschrift 4. 2. 2. aus 33,0g (200Mol) 1-Bromo-2-äthylbutan und 52,4g (200Mol) Triphenylphosphin.

Ausbeute	44,0g d. s. 52% d. Th.
Smp.	144°C
Analyse	C ₂₄ H ₂₈ BrP (427,38)
	ber.: C: 67,53; H: 6,61
	gef.: C: 67,87; H: 6,78

4. 3. Essigsäure-[9-octadecenyl-1-ester]

268g (1,0Mol) Oleylalkohol, 94,5ml (1,0Mol) absolutes Acetanhydrid und 80,5ml (1,2Mol) trockenes Pyridin werden unter Feuchtigkeitsausschluß 12 Stunden zum Sieden erhitzt. Man läßt abkühlen, gießt die Mischung in 600ml verdünnte Schwefelsäure, in der Eisstücke schwimmen, äthert mehrmals aus, trocknet die ätherische Phase über Natriumsulfat, destilliert den Äther ab und rektifiziert im Ölpumpenvakuum.

Ausbeute	286,5g d. s. 92% d. Th.
Sdp.	135-136°C/0,05mmHg
Lit. ¹⁸⁾	131-135°C/0,04mmHg
Analyse	C ₂₀ H ₃₈ O ₂ (310,52)
	ber.: C: 77,35; H: 12,34
	gef.: C: 77,62; H: 12,41

4. 4. Allgemeine Darstellung von 9-Acetoxyonanal und 8-Carboäthoxyoctanal

Bei der Ozonisierung der Substanzen wird ein Ozon-
generator der Firma Fischer, Bonn-Bad Godesberg, ver-
wandt.

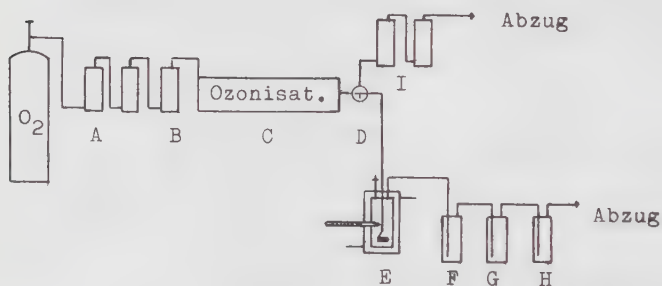


Abbildung 8. Ozonisierungsapparatur⁴⁴⁾

A, B mit Calciumchlorid gefüllte Trockentürme, C Ozon-
generator, D Dreiwegehahn, E Tieftemperaturreaktions-
gefäß, F Waschflasche (leer), G, H mit 5% Kaliumjodid-
lösung gefüllte Waschflaschen, I mit Raschig-Ringen
und Natronlauge gefüllte Trockentürme

44) Autorenkollektiv, Organikum, 5. Aufl., S. 254, VEB
Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965.

Alle Verbindungen werden mit Schlifflen oder PVC-Schläuchen hergestellt. Der Sauerstoff wird in drei Trockentürmen (A, B) mit Calciumchlorid getrocknet. Die obere Hälfte von Trockenturm B ist zusätzlich mit Glaswolle gefüllt. Das Reaktionsgefäß E mit Gas-einleitungsrohr (mit angesetzter Fritte), Ableitungsrohr und Innenthermometer ist an den Seiten von einem Kühlmantel umgeben, durch den kaltes Methanol aus einem Ultra-Kryomaten K 80 W der Firma Dr. K. Wobser, Lauda, geleitet wird. Die Waschflaschen G und H enthalten 5% wässrige Kaliumjodidlösung; Waschflasche F dient zur Sicherheit für ungewollt zurücksteigende Kaliumjodidlösung. Mit Hilfe des Dreiwegehahns D kann der Gasstrom auch direkt über zwei Trockentürme (I) (gefüllt mit Raschig-Ringen und 5% Natronlauge) in den Abzug geleitet werden.

In dem oben beschriebenen Tieftemperatur-Reaktionsgefäß E werden 124g (0,4Mol) Essigsäure-[9-octadecenyl-1-ester] bzw. Ölsäureäthylester in 100ml abs. Methylenchlorid bei -40°C mit Ozon umgesetzt, bis eine vermehrte Jodausscheidung aus der 5% wässrigen Kaliumjodidlösung in der Waschflasche H das Ende der Ozonolyse anzeigt. Man leitet eine halbe Stunde Stickstoff durch die Apparatur, gibt zur Reaktionslösung bei -20°C unter Rühren und Stickstoffschutz 28g (0,4Mol) Triphenylphosphin in 80ml abs. Methylenchlorid und rührt über Nacht, wobei man die Reaktionsmischung sich langsam auf Raumtemperatur erwärmen läßt, zieht das Methylenchlorid ab, versetzt mit Petroläther und stellt in die Tiefkühltruhe. Das ausgefallene Triphenylphosphinoxid wird abgesaugt. Man destilliert den Petroläther ab und rektifiziert den Rückstand über eine Kolonne im Vakuum.

4. 4. 1. 9-Acetoxy-nonanal

Nach Vorschrift 4. 4. aus 124g (0,4Mol) Essigsäure-
[9-octadecenyl-1-ester].

Ausbeute	50g d. s. 66% d. Th.
Sdp.	145-152°C/14mmHg
Lit. ¹⁸⁾	86-90°C/0,07mmHg
Analyse	C ₁₁ H ₂₀ O ₃ (200,28)
	ber.: C: 65,97; H: 10,07
	gef.: C: 66,00; H: 10,09

4. 4. 2. 8-Carboäthoxyoctanal

Nach Vorschrift 4. 4. aus 123g (0,4Mol) Ölsäureäthyl-
ester.

Ausbeute	53g d. s. 70% d. Th.
Sdp.	126-135°C/2mmHg
Lit. ¹⁸⁾	117°C/2mmHg
Analyse	C ₁₁ H ₂₀ O ₃ (200,28)
	ber.: C: 65,97; H: 10,07
	gef.: C: 66,00; H: 10,03

4. 5. Allgemeine Darstellung des Essigsäure-[cis-9-tetradecenyl-1-esters] und seiner unverzweigten Isomeren nach der Natriumamidmethode^{18), 45)}

In 200ml flüssigem Ammoniak werden unter Ausschluß
von Feuchtigkeit und Sauerstoff 0,75g (30Mol) Natrium

45) G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958); H. J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 609 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 583 (1965); H. J. Bestmann und H. Schulz, Liebigs Ann. Chem. 674, 11 (1964).

gelöst. Durch Zugabe einiger Körnchen Eisen-III-nitrat als Katalysator geht das Natrium in Natriumamid über, wobei die blaue Farbe der Lösung langsam nach grau umschlägt. Man kühlt kurz mit flüssiger Luft, bevor man 25mMol n-Alkyl-triphenylphosphoniumbromid portionsweise unter Rühren zugibt. Dann läßt man über Nacht das Ammoniak über ein Quecksilberventil abdampfen, gibt 100ml abs. Benzol zu und erhitzt unter kräftigem Rühren eine Stunde zum Sieden. Die rote Lösung des n-Alkyliden-triphenylphosphorans wird langsam über eine Stickstoffritze in eine auf 0°C gekühlte Lösung von 4,70g (23Mol) 9-Acetoxy-nonanal in 25ml abs. Benzol/Petroläther (1:1) unter Rühren gegeben. Man beläßt noch eine Stunde bei 0°C, destilliert das Benzol ab, versetzt den Rückstand mit Hexan, saugt vom Triphenylphosphinoxid ab, engt das Filtrat ein und stellt es über Nacht in die Kühltruhe. Man saugt von erneut ausgeschiedenem Phosphinoxid ab, dampft das Hexan ab und destilliert im Ölpumpenvakuum.

4. 5. 1. Essigsäure-[cis-9-tridecenyl-1-ester]

Nach Vorschrift 4. 5. aus 10,00g (25mMol) n-Butyl-triphenylphosphoniumbromid und 5,05g (25mMol) 9-Acetoxy-nonanal.

Ausbeute	2,80g d. s. 46% d. Th.
Sdp.	85°C/0,04mmHg
Analyse	C ₁₅ H ₂₈ O ₂ (240,39)
	ber.: C: 74,95; H: 11,74
	gef.: C: 74,91; H: 12,00

IR⁺): $\nu_{C=O}=1748\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-O}=1240\text{cm}^{-1}$; 1039cm^{-1} ;
 $\nu_{C-H \text{ trans}}=968\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-H \text{ cis}}=723\text{cm}^{-1}$.

¹H-NMR⁺⁺): CH₃-C m τ 8,9 - 9,3, CH₃CO s 8,0, OCH₂ t 6,0,
CH=CH m 4,5 - 4,9.

4. 5. 2. Essigsäure-[cis-9-tetradecenyl-1-ester]

Nach Vorschrift 4. 5. aus 10,30g (25mMol) n-Pentyl-
triphenylphosphoniumbromid und 5,05g (25mMol)
9-Acetoxyanonanal.

Ausbeute	3,70g d. s. 58% d. Th.
Sdp.	90°C/0,04mmHg
Lit. 18)	85-86°C/0,04mmHg
Analyse	C ₁₆ H ₃₀ O ₂ (254,41)
	ber.: C: 75,58; H: 11,54
	gef.: C: 75,81; H: 11,92

IR: $\nu_{C=O}=1748\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-O}=1240\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-H \text{ trans}}=968\text{cm}^{-1}$;
 $\nu_{C-H \text{ cis}}=723\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-O}=1039\text{cm}^{-1}$.

¹H-NMR: CH₃CO s τ 8,0, OCH₂ t 6,0, CH=CH m 4,5 - 4,9.

+) Die IR-Spektren (als Film) wurden mit einem Infra-
rotspektrometer Beckman IR-6 der Firma Beckman,
Genf, aufgenommen.

++) Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Kernreso-
nanzspektrometer C 60 A der Firma Jeol, Tokyo,
aufgenommen. TMS diente als interner Standard,
CDCl₃ als Lösungsmittel.

4. 6. Allgemeine Darstellung des Essigsäure-[cis-9-tetradecenyl-1-esters], des cis-9-Tetradecensäureäthylesters und ihrer verzweigten Isomeren nach der HMPT-Methode²⁰⁾

Zu 24mMol Kalium in 50ml über Calciumhydrid absolutiertes HMPT gibt man 24mMol Alkylphosphoniumbromid. Man läßt 4 Stunden rühren, zieht das gebildete Dimethylamin im Wasserstrahlvakuum weitgehend ab, tropft unter Wasserkühlung 20mMol 9-Acetoxyanonanal bzw. 8-Carboäthoxyoctanal zu, rührt über Nacht und gießt die Reaktionsmischung in 200ml Eiswasser, das mit 20ml verd. Schwefelsäure versetzt ist, und schüttelt anschließend mehrmals mit Hexan aus. Die vereinigten Hexanauszüge werden mit verd. Schwefelsäure und Wasser gewaschen, mit 50% wässriger Natriumbisulfitlösung geschüttelt, 2 Stunden zur Ausfällung von entstandenem Triphenylphosphin mit Methyljodid gerührt, über Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und über Nacht in die Tiefkühltruhe gestellt. Man filtriert vom Phosphoniumsalz ab, dampft das Hexan bei Raumtemperatur ab und destilliert im Ölpumpenvakuum.

4. 6. 1. Essigsäure-[11-methyl-cis-9-dodecenyl-1-ester]

Nach Vorschrift 4. 6. aus 9,58g (24mMol) 2-Methylpropyl-triphenylphosphoniumbromid und 4,01g (20mMol) 9-Acetoxyanonanal.

Ausbeute	0,90g d. s. 19% d. Th.
Sdp.	87°C/0,15mmHg
Massenspektr.	M ⁺ 240
Analyse	C ₁₅ H ₂₈ O ₂ (240,39)
	ber.: C: 74,95; H: 11,74
	gef.: C: 74,80; H: 11,62

IR: $\nu_{C=O}=1748\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-O}=1240\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-H \text{ trans}}=968\text{cm}^{-1}$;
 $\nu_{C-H \text{ cis}}=723\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-O}=1039\text{cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$: CH_3C d τ 9,10, CH_3CO s 8,05, OCH_2 t 6,1,
 CH=CH m 4,7 - 5,2.

4. 6. 2. Essigsäure-[11-methyl-cis-9-tridecenyl-1-
ester]

Nach Vorschrift 4. 6. aus 10,17g (24,6mMol) 2-Methyl-
butyl-triphenylphosphoniumbromid und 4,10g (20,5mMol)
9-Acetoxynonanal.

Ausbeute	1,71g d. s. 33% d. Th.
Sdp.	102°C/0,2mmHg
Massenspektr.	M^+ 254
Analyse	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (254,32)
	ber.: C: 75,57; H: 11,89
	gef.: C: 75,38; H: 11,87

IR: $\nu_{C=O}=1748\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-O}=1240\text{cm}^{-1}$, 1039cm^{-1} ;
 $\nu_{C-H \text{ trans}}=968\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-H \text{ cis}}=723\text{cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$: CH_3C d τ 9,1, CH_3CO s 8,0, OCH_2 t 6,0,
 CH=CH m 4,6 - 4,8.

4. 6. 3. Essigsäure-[11-äthyl-cis-9-tridecenyl-1-
ester]

Nach Vorschrift 4. 6. aus 14,15g (33,1mMol) 2-Äthyl-
butyl-triphenylphosphoniumbromid und 5,53g (27,6mMol)
9-Acetoxynonanal.

Ausbeute	1,55g d. s. 21% d. Th.
Sdp.	95°C/0,15mmHg
Massenspektr.	M^+ 268

Analyse $C_{17}H_{32}O_2$ (268,44)
 ber.: C: 76,07; H: 12,02
 gef.: C: 76,26; H: 11,98

IR: $\nu_{C=O}=1748cm^{-1}$; $\nu_{C-O}=1240cm^{-1}$, $1039cm^{-1}$;
 $\nu_{C-H \text{ trans}}=968cm^{-1}$; $\nu_{C-H \text{ cis}}=723cm^{-1}$.

1H -NMR: CH_2C d τ 9,25, CH_3CO s 8,10, OCH_2 t 6,20,
 $CH=CH$ m 4,70 - 5,10.

4. 6. 4. 11-Methyl-cis-9-dodecensäureäthylester

Nach Vorschrift 4. 6. aus 19,17g (48mmol) 2-Methylpropyl-triphenylphosphoniumbromid und 8,02g (40mmol) 8-Carboäthoxyoctanal.

Ausbeute 3,62g d. s. 38% d. Th.
 Sdp. $90^\circ C/0,2mmHg$
 Analyse $C_{15}H_{28}O_2$ (240,38)
 ber.: C: 74,95; H: 11,74
 gef.: C: 75,02; H: 11,48

IR: $\nu_{C=O}=1725cm^{-1}$; $\nu_{C-O}=1177cm^{-1}$, $1032cm^{-1}$;
 $\nu_{C-H \text{ trans}}=968cm^{-1}$; $\nu_{C-H \text{ cis}}=723cm^{-1}$.

1H -NMR: CH_3C d τ 9,2, $C=CCH_2$ m 8,0 - 8,3, CH_2CO t 7,8,
 OC_2H_5 q 6,0, $CH=CH$ m 4,4 - 5,0.

4. 6. 5. 11-Methyl-cis-9-tridecensäureäthylester

Nach Vorschrift 4. 6. aus 21,66g (52,4mMol) 2-Methyl-butyl-triphenylphosphoniumbromid und 8,75g (43,7mMol) 8-Carboäthoxyoctanal.

Ausbeute	6,40g d. s. 58% d. Th.
Sdp.	102°C/0,4mmHg
Massenspektr.	254 ⁺
Analyse	C ₁₆ H ₃₀ O ₂ (254,32)
	ber.: C: 75,57; H: 11,89
	gef.: C: 75,87; H: 12,00

IR: $\nu_{C=O}=1725\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-O}=1177\text{cm}^{-1}$, 1032cm^{-1} ;
 $\nu_{C-H \text{ trans}}=968\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-H \text{ cis}}=723\text{cm}^{-1}$.

¹H-NMR: CH₃C d τ 9,15, C=CCH₂ m 8,00 - 8,30, CH₂CO t 7,75,
 OCH₂ q 5,97, CH=CH m 4,50 - 5,00.

4. 6. 6. 11-Äthyl-cis-9-tridecensäureäthylester

Nach Vorschrift 4. 6. aus 22,39g (52,4mMol) 2-Äthyl-butyl-triphenylphosphoniumbromid und 8,75g (43,7mMol) 8-Carboäthoxyoctanal.

Ausbeute	4,40g d. s. 38% d. Th.
Sdp.	100°C/0,3mmHg
Analyse	C ₁₇ H ₃₂ O ₂ (268,44)
	ber.: C: 76,06; H: 12,02
	gef.: C: 75,82; H: 11,75

IR: $\nu_{C=O}=1725\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-O}=1177\text{cm}^{-1}$, 1032cm^{-1} ;
 $\nu_{C-H \text{ trans}}=968\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-H \text{ cis}}=723\text{cm}^{-1}$.

¹H-NMR: CH₂C d τ 9,1, C=CCH₂ m 7,9 - 8,2, CH₂O t 7,7,
 OCH₂ q 6,0, CH=CH m 4,5 - 5,0.

4. 7. Essigsäure-[trans-9-tetradecenyl-1-ester]

Absolutieren der Lösungsmittel

Äther bzw. Tetrahydrofuran werden 2 Tage mit Calciumchlorid getrocknet, durch bas. Aluminiumoxid Aktivitätsstufe Super I gefiltert, über Natriumdraht 1 Tag zum Sieden erhitzt, mit Diphenylketon versetzt, bei Auftreten der blauen Farbe des Natriumdiphenylketyls destilliert und in Vorratsgefäßen unter Stickstoff über Natriumaluminat aufbewahrt. Zu den Versuchen wurden stets frisch destillierte Lösungsmittel verwandt.

Gilman-Titration des Butyllithiums⁴⁶⁾

5ml der Butyllithiumlösung in Hexan werden mit 10ml destilliertem Wasser hydrolysiert und der Gesamtalkaligehalt mit 1n Schwefelsäure mit Phenolphthalein als Indikator titriert. Weitere 5ml der Butyllithiumlösung in Hexan werden zu 1ml frisch destilliertem Benzylchlorid in 10ml absolutem Äther gegeben, eine Minute stehen gelassen, mit 10ml dest. Wasser hydrolysiert und der Restalkaligehalt mit 1n Schwefelsäure gegen Phenolphthalein als Indikator titriert. Die Differenz der beiden Titrationen ergibt die n-Butyllithiumkonzentration in Hexan: 14,45ml Hexanlösung enthielten 25mmol Butyllithium.

46) R. G. Jones und H. Gilman, Org. Reactions 6, 352 (1951).

Lithiumdiisopropylamid⁴⁷⁾

Zu 2,53g (25mmol) Diisopropylamin in 25,00ml abs. Äther werden bei 0°C unter Stickstoff und Rühren 14,45ml (25mmol) n-Butyllithium als Hexanlösung getropft und 10 Minuten gerührt, bis der Gilman Test negativ ist.

Gilman Test⁴⁸⁾

0,5ml der ätherischen Lösung von Lithiumdiisopropylamid werden mit 0,5ml einer 1% Lösung von Michlers Keton in abs. Benzol bei Raumtemperatur versetzt. Man läßt eine Minute stehen, gibt 2 Tropfen Wasser zu und anschließend einige Tropfen einer 0,2% Lösung von Jod in Eisessig. Bei Anwesenheit überschüssigen n-Butyllithiums tritt eine grün-blaue Farbe auf.

Kalium-tert.-Butanolat

Zu 80,0g (0,93mol) tert. Butanol, über Calciumhydrid absolutiert, gibt man 5,8g (0,13mol) Kalium, erhitzt über Nacht unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß zum Sieden, destilliert das überschüssige tert.-Butanol unter Feuchtigkeitsausschluß ab und trocknet bei Raumtemperatur über Paraffinschnitzel im Ölpumpenvakuum.

Acetylierungsreagenz³⁰⁾

In 1,5g conc. Phosphorsäure löst man 1,1g Phosphor-pentoxid bei 60-70°C; 1ml davon gibt man zu 4ml Acetanhydrid und rührt, bis eine homogene Lösung entstanden ist (Molverhältnis 1:1,7). Das Reagenz muß stets frisch bereitet werden.

47) G. Wittig und A. Hesse, Org. Synth. 50, 60 (1970).

48) H. Gilman und F. Schulze, J. Amer. Chem. Soc. 47, 2002 (1925).

Essigsäure-[trans-9-tetradecenyl-1-ester]

10,30g (25mMol) n-Pentyl-triphenylphosphoniumbromid in 50ml abs. Tetrahydrofuran und 25ml abs. Äther werden unter Stickstoff nacheinander mit 2,68g (25mMol) Lithiumdiisopropylamid in ätherischer Lösung bei -20°C und 30 Minuten später bei -78°C mit 5,05g (25mMol) 9-Acetoxy-nonanal in 10ml abs. Äther und nach Entfärben (15 Minuten) mit weiteren 2,68g (25mMol) Lithiumdiisopropylamid in ätherischer Lösung versetzt. Man läßt die Temperatur unter Rühren bis auf 0°C ansteigen, kühlt wieder ab, gibt bei -30°C 5,91g (55mMol) wasserfreies Lithiumperchlorat zu und rührt solange, bis eine klare, immer noch intensiv rote Flüssigkeit entstanden ist. Dann gibt man bei -78°C 50ml einer 2,5 m Lösung von Chlorwasserstoff in abs. Äther zu. Die Lösungsmittel werden unter Stickstoff bei Raumtemperatur abdestilliert. Den erhaltenen farblosen Rückstand erhitzt man 5 Minuten mit 170ml abs. Dichlormethan zum Sieden und filtriert ihn ab. Dann dampft man vom Filtrat das Lösungsmittel ab, versetzt den erhaltenen Rückstand mit 85ml abs. Äther und rührt die Suspension 90 Minuten mit 5,62g (50mMol) Kalium-tert.-Butanolat. Der Rückstand wird abfiltriert und das erhaltene Filtrat im Wasserstrahlvakuum konzentriert. Zu dem konzentrierten Filtrat gibt man 2ml Acetylierungsreagenz und rührt 15 Minuten bei 50°C . Man erhält eine viskose Flüssigkeit, die man mit Chloroform ausschüttelt. Aus den vereinigten Chloroformauszügen vertreibt man das Chloroform und destilliert den Rückstand im Ölpumpenvakuum.

Ausbeute	2,40g d. s. 37% d. Th.
Sdp.	125°C/0,2mmHg
Analyse	C ₁₆ H ₃₀ O ₂ (254,41)
	ber.: C: 75,53; H: 11,88
	gef.: C: 75,47; H: 11,71

Spektroskopische Daten siehe spektroskopische Angaben beim Essigsäure-[cis-9-tetradecenyl-1-ester].

4. 8. Trennung der cis-trans-Isomeren des Essigsäure- [9-tetradecenyl-1-esters]

PSC Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ der Firma E. Merck werden in 30% wässrige Silbernitratlösung getaucht, bei 110°C im Trockenschrank getrocknet und 80mg Essigsäure-[9-tetradecenyl-1-ester] in Benzol mit einer Pipette aufgetragen. Laufmittel ist abs. Benzol. Die getrennten Zonen, an den Seiten der Platten durch Besprühen mit conc. Schwefelsäure sichtbar gemacht, werden herausgeschabt und einzeln mit Pentan, das 5% abs. Äthanol enthält, digeriert. Von den vereinigten Pentanauszügen destilliert man das Lösungsmittel ab und unterwirft die Substanzen einer erneuten Trennung. Die chromatographische Trennung wird in einer abgedunkelten Kammer durchgeführt.

4. 9. Allgemeine Darstellung von primären Alkoholen der trans-9-Alkene

25mmol n-Alkyl-triphenylphosphoniumbromid in 50ml abs. Tetrahydrofuran und 25ml abs. Äther werden unter Stickstoff nacheinander versetzt: mit 2,68g (25mmol) Lithiumdiisopropylamid in ätherischer Lösung bei -20°C, 30 Minuten später bei -78°C mit 5,05g (25mmol) 9-Acetoxy-nonanal in 10ml abs. Äther und nach Entfärbung mit weiteren 2,68g (25mmol) Lithiumdiisopropylamid in ätherischer Lösung. Man läßt die Temperatur unter Rühren

bis auf -30°C steigen, gibt 6,99g (37,5mMol) Kalium-tert.-Butanolat/tert.-Butanol Komplex (1:1) zu und rührt 1Stunde. Die Lösungsmittel werden bei Raumtemperatur abdestilliert. Zu der erhaltenen viskosen Flüssigkeit gibt man Hexan; es bildet sich ein Niederschlag, den man abfiltriert. Das Filtrat wird mit verd. Schwefelsäure und Wasser gewaschen, im Wasserstrahlvakuum eingeeengt, die erhaltene Flüssigkeit mit 10ml 20% Kaliumhydroxid-Lösung in Methanol/Wasser (1:1) über Nacht zum Sieden erhitzt und die Hauptmenge des Methanols abdestilliert; das Lösungsmittelgemisch wird mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Phasen wäscht man mit verd. Schwefelsäure und Wasser, trocknet über Natriumsulfat, dampft den Äther ab und destilliert den Rückstand im Vakuum.

4. 9. 1. trans-9-Tridecenol

Nach Vorschrift 4. 9. aus 10,00g (25mMol) n-Butyltriphenylphosphoniumbromid und 9,05g (25mMol) 9-Acetoxy-nonanal.

Ausbeute	2,00g d. s. 40% d. Th.
Sdp.	$71^{\circ}\text{C}/0,04\text{mmHg}$
Analyse	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}$ (198,45)
	ber.: C: 78,68; H: 13,21
	gef.: C: 78,90; H: 13,35

IR: $\nu_{\text{O-H}}=3250\text{cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C=C}}=1630\text{cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C-O}}=1050\text{cm}^{-1}$;
 $\nu_{\text{C-H trans}}=968\text{cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C-H cis}}=723\text{cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$: CH_2C m τ 8,9 - 9,3, C=CCH_2 m 7,8 - 8,2,
OH s 6,7, OCH_2 t 6,5, CH=CH m 4,5 - 5,0.

4. 9. 2. trans-9-Tetradecenol

Nach Vorschrift 4. 9. aus 10,30g (25mMol) n-Pentyl-triphenylphosphoniumbromid und 5,05g (25mMol) 9-Acetoxy-nonanal.

Ausbeute	2,40g d. s. 46% d. Th.
Sdp.	80°C/0,04mmHg
Analyse	C ₁₄ H ₂₈ O (212,38)
	ber.: C: 79,18; H: 13,29
	gef.: C: 79,38; H: 13,18

IR: $\nu_{\text{O-H}}=3330\text{cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C=C}}=1650\text{cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C-O}}=1060\text{cm}^{-1}$;
 $\nu_{\text{C-H trans}}=968\text{cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C-H cis}}=723\text{cm}^{-1}$.

¹H-NMR: CH₃C m τ 9,0 - 9,4, C=CCH₂ m 7,7 - 8,2,
 OH s 6,8, OCH₂ t 6,5, CH=CH m 4,5 - 5,0.

4. 9. 3. trans-9-Pentadecenol

Nach Vorschrift 4. 9. aus 10,60g (25mMol) n-Hexyl-triphenylphosphoniumbromid und 5,05g (25mMol) 9-Acetoxy-nonanal.

Ausbeute	2,80g d. s. 49% d. Th.
Sdp.	88°C/0,05mmHg
Analyse	C ₁₅ H ₃₀ O (226,41)
	ber.: C: 79,57; H: 13,36
	gef.: C: 80,12; H: 13,28

IR: $\nu_{\text{O-H}}=3250\text{cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C=C}}=1630\text{cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C-O}}=1040\text{cm}^{-1}$;
 $\nu_{\text{C-H trans}}=968\text{cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C-H cis}}=723\text{cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$: CH_3C m τ 9,0 - 9,4, $\text{C}=\text{CCH}_2$ m 7,7 - 8,2,
OH s 7,2, OCH_2 t 6,5, $\text{CH}=\text{CH}$ m 4,5 - 5,0.

4. 10. Propionylchlorid⁴⁹⁾

74,08g (1Mol) Propionsäure werden mit 53,75g (0,4Mol) Phosphortrichlorid versetzt und unter Feuchtigkeitsausschluß im Wasserbad 3 Stunden auf 50°C erwärmt. Durch Destillation erhält man das Propionylchlorid.

Ausbeute	50,00g d. s. 67,5% d. Th.
Lit. ⁴⁹⁾	61,30g d. s. 80,0% d. Th.
Sdp.	76°C
Lit. ⁴⁹⁾	80°C
n_D^{20}	1,4040
Lit. ⁴⁹⁾	1,4051

4. 11. Propionylmethyliden-triphenylphosphoran

Zu einer Suspension von 11,50g (0,50Mol) Natrium in 150ml abs. Toluol läßt man 48,60g (0,64Mol) Äthylmercaptan unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß tropfen. Danach erhitzt man zum Sieden, bis sich alles Natrium umgesetzt hat. Anschließend läßt man 50,00g (0,86Mol) Propionylchlorid in 100ml abs. Toluol unter Rühren zutropfen, erhitzt 24 Stunden zum Sieden, läßt abkühlen, zentrifugiert ab und erhält auf diese Weise eine Lösung von Thiopropionsäure-(1)-S-äthylester in abs. Toluol. 1ml der Toluollösung enthalten 1,25mMol Thiopropionsäure-(1)-S-äthylester.

49) Autorenkollektiv, Organikum, 5. Auflage, S. 254,
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin
1965.

Zu einer siedenden Lösung von 6,90g (25mMol) Methylen-triphenylphosphoran in 100ml abs. Toluol tropft man unter Stickstoff 2,36g (20mMol) Thiopropionsäure-(1)-S-äthylester in abs. Toluol gelöst, erhitzt 4 Tage zum Sieden, wobei man mehrmals das gebildete Äthylmercaptan am Wasserstrahlvakuum abzieht. Das Toluol wird am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in wenig Essigester aufgenommen, filtriert, mit wenig Äther nachgewaschen und über Nacht an der Luft getrocknet.

Ausbeute	5,30g d. s. 80% d. Th.
Smp.	215°C
Analyse	C ₂₂ H ₂₁ OP (332,38)
	ber.: C: 79,51; H: 6,36
	gef.: C: 78,99; H: 6,89

IR: $\nu_{C-P}=1430\text{cm}^{-1}$, 1100cm^{-1} , 990cm^{-1} .

¹H-NMR: CH₃ t τ 8,85, CH₂CO q 7,70, PCH d 6,00 - 6,70, C₆H₅ m 2,00 - 3,00.

4. 12. Allgemeine Darstellung von primären Alkoholen der verzweigten cis-9-Alkene⁵⁰⁾

Zu 50mMol Essigsäureester des primären Alkohols des verzweigten cis-9-Alkens gibt man 9,8g (175mMol) Kaliumhydroxid in 12,5ml Wasser und 25ml Methanol, erhitzt 4 Stunden zum Sieden, dampft die Hauptmenge

50) Autorenkollektiv, Organikum, 5. Auflage, S. 400, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965.

des Methanols ab, äthert fünfmal aus und destilliert den Äther ab. Nachdem man die Verseifung wiederholt hat, wird die Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgedampft und das Produkt im Vakuum destilliert.

4. 12. 1. 11-Methyl-cis-9-dodecenol

Nach Vorschrift 4. 12. aus 4,09g (17mmol) Essigsäure-[11-methyl-cis-9-dodecenyl-1-ester] und 3,36g (60mmol) Kaliumhydroxid.

Ausbeute	1,85g d. s. 55% d. Th.
Sdp.	70°C/0,2mmHg
Massenspektr.	M^+ 198
Analyse	$C_{13}H_{26}O$ (198,35) ber.: C: 78,72; H: 13,21 gef.: C: 78,70; H: 13,19

IR: $\nu_{O-H} = 3300\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C=C} = 1650\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-O} = 1060\text{cm}^{-1}$;
 $\nu_{C-H \text{ trans}} = 968\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-H \text{ cis}} = 723\text{cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$: $\text{CH}_3\text{C d } \tau$ 9,13, $\text{CH}_2\text{C m}$ 7,85 - 8,25, OH s 7,28,
CH=CH m 4,55 - 5,20.

4. 12. 2. 11-Methyl-cis-9-tridecenol

Nach Vorschrift 4. 12. aus 5,09g (20mmol) Essigsäure-[11-methyl-cis-9-tridecenyl-1-ester] und 3,93g (70mmol) Kaliumhydroxid.

Ausbeute	4,1g d. s. 96% d. Th.
Sdp.	95°C/0,1mmHg
Massenspektr.	M^+ 212

Analyse	$C_{14}H_{28}O$ (212,38)
ber.:	C: 79,18; H: 13,29
gef.:	C: 79,44; H: 13,31

IR: $\nu_{O-H} = 3300 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{C=C} = 1650 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{C-O} = 1060 \text{ cm}^{-1}$;
 $\nu_{C-H \text{ trans}} = 968 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{C-H \text{ cis}} = 723 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$: CH_3 d τ 9,15, CH_2C m 7,80 - 8,30, OH s 7,72,
 CH=CH m 4,45 - 5,10.

4. 12. 3. 11-Äthyl-cis-9-tridecenol

Nach Vorschrift 4. 12. aus 4,84g (18mmol) Essigsäure-
 [11-äthyl-cis-8-tridecenyl-1-ester] und 3,54g (63mmol)
 Kaliumhydroxid.

Ausbeute	2,80g d. s. 69% d. Th.
Sdp.	85°C/0,1mmHg
Massenspektr.	M^+ 226
Analyse	$C_{15}H_{30}O$ (226,31)
ber.:	C: 79,61; H: 13,36
gef.:	C: 79,48; H: 13,12

IR: $\nu_{O-H} = 3300 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{C=C} = 1650 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{C-O} = 1060 \text{ cm}^{-1}$;
 $\nu_{C-H \text{ trans}} = 968 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{C-H \text{ cis}} = 723 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$: CH_2C d τ 9,14, CH_2C m 7,80 - 8,25 überlagert
 von OH s 8,06, CH=CH m 4,60 - 4,85.

4. 13. Allgemeine Darstellung primärer Carbonsäuren der verzweigten cis-8-Alkene

Zu 50mmol primären Carbonsäureäthylester des verzweig-
 ten cis-8-Alkens gibt man 9,8g (175mmol) Kaliumhydroxid
 in 12,5ml Wasser und 25ml Methanol, erhitzt 4 Stunden

zum Sieden, destilliert die Hauptmenge des Methanols ab, säuert mit verdünnter Schwefelsäure, in der Eisstücke schwimmen, bis pH 1 an, äthert fünfmal aus und wäscht die ätherische Phase mit Wasser neutral, destilliert den Äther ab und wiederholt die Verseifung. Die nun erhaltene Ätherlösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgezogen und der Rückstand destilliert.

4. 13. 1. 11-Methyl-cis-9-dodecensäure

Nach Vorschrift 4. 13. aus 4,0g (16,4mMol) 11-Methyl-cis-9-dodecensäureäthylester und 3,2g (57,0mMol) Kaliumhydroxid.

Ausbeute	2,7g d. s. 75% d. Th.
Sdp.	120°C/0,1mmHg
Analyse	$C_{13}H_{24}O_2$ (212,33)
	ber.: C: 75,24; H: 11,39
	gef.: C: 75,44; H: 11,64

IR: $\nu_{O-H}=2800\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C=O}=1700\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-H\text{ cis}}=723\text{cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$: CH_3C d τ 9,12, $\text{C}=\text{CCH}_2$ m 8,90 - 9,20,
 CH_2CO t 7,50 - 7,80, $\text{CH}=\text{CH}$ m 4,45 - 4,75.

4. 13. 2. 11-Methyl-cis-9-tridecensäure

Nach Vorschrift 4. 13. aus 4,3g (16,9mMol) 11-Methyl-cis-9-tridecensäureäthylester und 3,3g (59,0mMol) Kaliumhydroxid.

Ausbeute	2,9g d. s. 76% d. Th.
Sdp.	130°C/0,2mmHg

Analyse

$C_{14}H_{26}O_2$ (226,36)

ber.: C: 74,29; H: 11,58

gef.: C: 74,59; H: 11,68

IR: $\nu_{O-H}=2800\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C=O}=1700\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-H\text{ cis}}=723\text{cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$: CH_3C d τ 9,12, $\text{C}=\text{CCH}_2$ m 8,90 - 9,25,

CH_2CO t 7,50 - 7,85, $\text{CH}=\text{CH}$ m 4,50 - 4,75.

4. 13. 3. 11-Äthyl-cis-9-tridecensäure

Nach Vorschrift 4. 13. aus 4g (14,9mmol) 11-Äthyl-cis-9-tridecensäureäthylester und 2,9g (51,7mmol) Kaliumhydroxid.

Ausbeute

2,7g d. s. 75% d. Th.

Sdp.

$120^\circ\text{C}/0,1\text{mmHg}$

Analyse

$C_{15}H_{28}O_2$ (240,39)

ber.: C: 74,95; H: 11,74

gef.: C: 74,64; H: 11,63

IR: $\nu_{C=O}=2800\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C=O}=1700\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-H\text{ cis}}=723\text{cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$: CH_3C d τ 9,15, $\text{C}=\text{CCH}_2$ m 8,85 - 9,20,

CH_2CO t 7,45 - 7,75, $\text{CH}=\text{CH}$ m 4,50 - 4,70.

4. 14. Allgemeine Darstellung der Carbonsäureester
der verzweigten cis-8-Alkene

Die Darstellung erfolgt nach Vorschrift 4. 3.

4. 14. 1. Propionsäure-[11-methyl-cis-9-dodecenyl-
1-ester]

Nach Vorschrift 4. 3. aus 900mg (4,54mMol) 11-Methyl-cis-9-dodecenol und 593mg (4,54mMol) Propionsäure-anhydrid.

Ausbeute	700mg d. s. 61% d. Th.
Sdp.	140°C/14mmHg
Massenspektr.	M ⁺ 254
Analyse	C ₁₆ H ₃₀ O ₂ (254,42)
	ber.: C: 75,53; H: 11,89
	gef.: C: 75,23; H: 11,69

IR: $\nu_{C=O}$ = 1748cm⁻¹; ν_{C-O} = 1240cm⁻¹, 1039cm⁻¹;

$\nu_{C-H \text{ trans}}$ = 968cm⁻¹; $\nu_{C-H \text{ cis}}$ = 723cm⁻¹.

¹H-NMR: CH₃C d und CH₃C t τ 8,75 - 9,25, C=CCH₂ m
7,95 - 8,20, CH₂CO q 7,50 - 7,90, OCH₂ t 6,02,
CH=CH m 4,60 - 5,15.

4. 14. 2. Propionsäure-[11-methyl-cis-9-tridecenyl-
1-ester]

Nach Vorschrift 4. 3. aus 1,90g (9,42mMol) 11-Methyl-cis-9-tridecenol und 1,23g (9,42mMol) Propionsäure-anhydrid.

Ausbeute	2,15g d. s. 90% d. Th.
Sdp.	150°C/14mmHg
Massenspektr.	M ⁺ 268
Analyse	C ₁₇ H ₃₂ O ₂ (268,44)
	ber.: C: 76,07; H: 12,02
	gef.: C: 76,24; H: 12,00

IR: $\nu_{C=O}=1748\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-O}=1240\text{cm}^{-1}$; 1039cm^{-1} ;

$\nu_{C-H \text{ trans}}=968\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-H \text{ cis}}=723\text{cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$: $\text{CH}_3\text{C d}$ und $\text{CH}_3 \text{ t}$ τ 8,77 - 9,25, $\text{C=CCH}_2 \text{ m}$
 8,00 - 8,25, $\text{CH}_2\text{CO q}$ 7,55 - 7,92, $\text{OCH}_2 \text{ t}$ 6,02,
 CH=CH m 4,60 - 4,80.

4. 14. 3. Propionsäure-[11-äthyl-cis-9-tridecenyl-
 1-ester]

Nach Vorschrift 4. 3. aus 1,38g (6,1mMol) 11-Äthyl-
 cis-9-tridecenol und 0,79g (6,1mMol) Propionsäure-
 anhydrid.

Ausbeute	1,60g d. s. 93% d. Th.
Sdp.	$155^\circ\text{C}/14\text{mmHg}$
Massenspektr.	M^+ 282
Analyse	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (282,47)
	ber.: C: 76,54; H: 12,13
	gef.: C: 76,46; H: 12,00

IR: $\nu_{C=O}=1748\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-O}=1240\text{cm}^{-1}$, 1039cm^{-1} ;

$\nu_{C-H \text{ trans}}=968\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-H \text{ cis}}=723\text{cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$: $\text{CH}_3\text{C d}$ und $\text{CH}_3\text{C t}$ τ 8,85 - 9,25, $\text{C=CCH}_2 \text{ m}$
 8,05 - 8,25, $\text{CH}_2\text{CO q}$ 7,55 - 7,95, $\text{OCH}_2 \text{ t}$ 6,05,
 CH=CH m 4,35 - 5,00.

4. 14. 4. Buttersäure-[11-methyl-cis-9-dodecenyl-
 1-ester]

Nach Vorschrift 4. 3. aus 0,90g (4,54mMol) 11-Methyl-
 cis-9-dodecenol und 0,71g (4,54mMol) Buttersäureanhy-
 drid.

Ausbeute	1,00g d. s. 82% d. Th.
Sdp.	140°C/14mmHg
Analyse	C ₁₇ H ₃₂ O ₂ (268,44)
	ber.: C: 76,07; H: 12,02
	gef.: C: 76,31; H: 11,91

IR: $\nu_{\text{C=O}}=1748\text{cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C=O}}=1240\text{cm}^{-1}$, 1039cm^{-1} ;
 $\nu_{\text{C-H trans}}=968\text{cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C-H cis}}=723\text{cm}^{-1}$.

¹H-NMR: CH₃C d und CH₃C t τ 8,95 - 9,35, C=CCH₂ m
 8,10 - 8,20, CH₂CO q 7,65 - 8,05, OCH₂ t 6,05,
 CH=CH m 4,65 - 5,15.

4. 14. 5. Buttersäure-[11-methyl-cis-9-tridecenyl-
 1-ester]

Nach Vorschrift 4. 3. aus 1,9g (9,43mMol) 11-Methyl-
 cis-9-tridecenol und 1,5g (9,60mMol) Buttersäure-
 anhydrid.

Ausbeute	2,5g d. s. 98% d. Th.
Sdp.	150°C/14mmHg
Analyse	C ₁₈ H ₃₄ O ₂ (282,47)
	ber.: C: 76,54; H: 11,68
	gef.: C: 76,52; H: 11,02

IR: $\nu_{\text{C=O}}=1748\text{cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C=O}}=1240\text{cm}^{-1}$, 1039cm^{-1} ;
 $\nu_{\text{C-H trans}}=968\text{cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C-H cis}}=723\text{cm}^{-1}$.

¹H-NMR: CH₃C d τ 9,10 - 9,30, C=CCH₂ m 8,10 - 8,30,
 CH₂CO q 7,65 - 8,05, OCH₂ t 6,05, CH=CH m
 4,40 - 5,00.

4. 14. 6. Buttersäure-[11-äthyl-cis-9-tridecenyl-
1-ester]

Nach Vorschrift 4. 3. aus 1,38g (6,1mMol) 11-Äthyl-cis-9-tridecenol und 0,95g (6,1mMol) Buttersäure-anhydrid.

Ausbeute	1,60g d. s. 89% d. Th.
Sdp.	155°C/14mmHg
Analyse	$C_{19}H_{36}O_2$ (296,50) ber.: C: 76,97; H: 12,24 gef.: C: 77,17; H: 12,08

IR: $\nu_{C=C}=1748\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-O}=1240\text{cm}^{-1}$, 1039cm^{-1} ;
 $\nu_{C-H \text{ trans}}=968\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-H \text{ cis}}=723\text{cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$: CH_3 d τ 9,10 - 9,30, $\text{C}=\text{CCH}_2$ m 8,05 - 8,25,
 CH_2CO q 7,65 - 8,05, OCH_2 t 6,02, $\text{CH}=\text{CH}$ m
4,40 - 4,95.

4. 15. Allgemeine Darstellung der primären Carbon-
säureester der verzweigten cis-8-Alkene⁵¹⁾

2mMol primäre Carbonsäure des verzweigten cis-8-Alkens werden mit 10mMol abs. Methanol und 2 Tropfen conc. Schwefelsäure versetzt und unter Feuchtigkeitsausschluß 5 Stunden zum Sieden erhitzt, die Hauptmenge des Methanols abdestilliert, in Äther aufgenommen, die Schwefelsäure abgetrennt, die ätherische Phase mit Wasser neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Anschließend destilliert man den Äther ab und rektifiziert den Rückstand im Vakuum.

51) Autorenkollektiv, Organikum, 5. Auflage, S. 385,
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin
1965.

4. 15. 1. 11-Methyl-cis-9-dodecensäuremethylester

Nach Vorschrift 4. 15. aus 425mg (2mMol) 11-Methyl-cis-9-dodecensäure und 320mg (10mMol) abs. Methanol (0,4ml).

Ausbeute	330mg d. s. 73% d. Th.
Sdp.	65°C/0,2mmHg
Analyse	C ₁₄ H ₂₆ O ₂ (226,36)
	ber.: C: 74,29; H: 11,58
	gef.: C: 74,58; H: 11,53

IR: $\nu_{C=O}=1740\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-O}=1177\text{cm}^{-1}$, 1020cm^{-1} ;
 $\nu_{C-H \text{ trans}}=968\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-H \text{ cis}}=723\text{cm}^{-1}$.

¹H-NMR: CH₃C d τ 9,05 - 9,30, C=CCH₂ m 8,00 - 8,25,
 CH₂CO t 7,60 - 7,95, OCH₃ s 6,40, CH=CH m
 4,60 - 4,95.

4. 15. 2. 11-Methyl-cis-9-tridecensäuremethylester

Nach Vorschrift 4. 15. aus 453mg (2mMol) 11-Methyl-cis-9-tridecensäure und 320mg (10mMol) abs. Methanol (0,4ml).

Ausbeute	350mg d. s. 79% d. Th.
Sdp.	70°C/0,2mmHg
Analyse	C ₁₅ H ₂₈ O ₂ (240,39)
	ber.: C: 74,95; H: 11,74
	gef.: C: 75,04; H: 11,65

IR: $\nu_{C=O}=1740\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-O}=1177\text{cm}^{-1}$, 1020cm^{-1} ;
 $\nu_{C-H \text{ trans}}=968\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-H \text{ cis}}=723\text{cm}^{-1}$.

$^1\text{-NMR}$: CH_3C d τ 9,05 - 9,25, $\text{C}=\text{CCH}_2$ m 7,95 - 8,25,
 CH_2CO t 7,55 - 7,95, OHC_3 s 6,40, $\text{CH}=\text{CH}$ m
4,35 - 4,95.

4. 15. 3. 11-Äthyl-cis-9-tridecensäuremethylester

Nach Vorschrift 4. 15. aus 500mg (2mMol) 11-Äthyl-
cis-9-tridecensäure und 320mg (10mMol) abs. Methanol
(0,4ml).

Ausbeute	450mg d. s. 85% d. Th.
Sdp.	$110^\circ\text{C}/0,2\text{mmHg}$
Analyse	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (254,42)
	ber.: C: 75,53; H: 11,89
	gef.: C: 75,73; H: 11,86

IR: $\nu_{\text{C}=\text{O}}=1740\text{cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C}-\text{O}}=1177\text{cm}^{-1}$, 1020cm^{-1} ;

$\nu_{\text{C}-\text{H trans}}=968\text{cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C}-\text{H cis}}=723\text{cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$: CH_2 d τ 9,05 - 9,30, $\text{C}=\text{CCH}_2$ m 7,95 - 8,25,
 CH_2CO t 7,60 - 7,95, OCH_3 s 6,45, $\text{CH}=\text{CH}$ m
4,40 - 5,00.

4. 16. Allgemeine Darstellung von 2-Ketonen der ver-
zweigten cis-Alkene⁵²⁾

Zu 2mMol primärer Carbonsäure des verzweigten cis-
8-Alkens in 15ml abs. Äther tropft man langsam bei
 0°C unter Stickstoff und Rühren 2ml (4,2mMol) ätheri-

52) H. O. House und T. M. Bare, J. Org. Chem. 33,
943 (1968).

scher Lithiummethyllösung, rührt 4 Stunden und gießt die ätherische Lösung unter Rühren auf verd. Schwefelsäure, in der Eisstückchen schwimmen. Man trennt und wäscht die Ätherlösung mit wässriger Natriumkarbonatlösung und Wasser, trocknet mit Natriumsulfat, dampft den Äther ab und destilliert im Vakuum.

4. 16. 1. 12-Methyl-cis-10-tridecenon-2

Nach Vorschrift 4. 16. aus 425mg (2mMol) 11-Methyl-cis-dodecensäure und 2ml (4,2mMol) ätherischer Lithiummethyllösung.

Ausbeute	300mg d. s. 71% d. Th.
Sdp.	70°C/0,2mmHg
Analyse	C ₁₄ H ₂₆ O (210,36)
	ber.: C: 79,93; H: 12,46
	gef.: C: 80,10; H: 12,61

IR: $\nu_{C=O}=1710\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-O}=1165\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-H \text{ trans}}=968\text{cm}^{-1}$;
 $\nu_{C-H \text{ cis}}=723\text{cm}^{-1}$.

¹H-NMR: CH₃C d τ 9,05 - 9,20, C=CCH₂ m 7,95 - 8,25,
CH₃CO s 9,00, CH₂CO t 7,60, CH=CH m 4,35 - 4,90.

4. 16. 2. 13-Methyl-cis-10-tetradecenon-2

Nach Vorschrift 4. 16. aus 453mg (2mMol) 11-Methyl-cis-9-tridecensäure und 2ml (4,2mMol) ätherischer Lithiummethyllösung.

Ausbeute	350mg d. s. 78% d. Th.
Sdp.	75°C/0,2mmHg

Analyse $C_{15}H_{28}O$ (224,39)
ber.: C: 80,29; H: 12,58
gef.: C: 80,24; H: 12,60

IR: $\nu_{C=O}=1710\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-O}=1165\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-H \text{ trans}}=968\text{cm}^{-1}$;
 $\nu_{C-H \text{ cis}}=723\text{cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$: $\text{CH}_3\text{C d } \tau$ 9,05 - 9,25, $\text{C}=\text{CCH}_2$ m 8,00 - 8,25,
 $\text{CH}_3\text{CO s}$ 7,95, $\text{CH}_2\text{CO t}$ 7,65, $\text{CH}=\text{CH m}$ 4,60 - 4,80.

4. 16. 3. Äthyl-cis-10-tetradecenon-2

Nach Vorschrift 4. 16. aus 500mg (2,08mmol) 11-Äthyl-
cis-9-tridecensäure und 2ml (4,2mmol) ätherischer
Lithiummethyllösung.

Ausbeute 400mg d. s. 80% d. Th.
Sdp. $60^\circ\text{C}/0,1\text{mmHg}$
Analyse $C_{16}H_{30}O$ (238,42)
ber.: C: 80,60; H: 12,68
gef.: C: 80,44; H: 12,30

IR: $\nu_{C=O}=1710\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-O}=1165\text{cm}^{-1}$; $\nu_{C-H \text{ trans}}=968\text{cm}^{-1}$;
 $\nu_{C-H \text{ cis}}=723\text{cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$: $\text{CH}_2\text{C d } \tau$ 9,00 - 9,30, $\text{C}=\text{CCH}_2$ m 7,90 - 8,25,
 $\text{CH}_3\text{CO s}$ 7,90, $\text{CH}_2\text{CO t}$ 7,60, $\text{CH}=\text{CH m}$ 4,50 - 4,80.

4. 17. Isomerisierung des Essigsäure-[cis-9-tetradecenyl-1-esters]³⁴⁾

Zu 509mg (2mMol) Essigsäure-[cis-9-tetradecenyl-1-ester] in 3ml Chloroform werden bei 0°C unter Rühren 320mg (2mMol) Brom in 3ml Chloroform getropft. Aus der Chloroformlösung wird das Chloroform abdestilliert und der Rückstand unter Stickstoff zu 15g aktiviertem Zink gegeben, das man mit 1ml 60% Bromwasserstoffsäure in 75ml siedendem Äthanol bereitet hat. Man erhitzt die Zinksuspension 1 Stunde zum Sieden, filtriert das Zink ab und digeriert es mit n-Hexan. Die Hexanlösung wäscht man mit verd. Schwefelsäure und Wasser, trocknet mit Natriumsulfat, dampft das Hexan ab und destilliert im Vakuum. Das cis-trans-Verhältnis des Essigsäure-[9-tetradecenyl-1-esters] beträgt ca. 30:70%.

Ausbeute	366mg d. s. 72% d. Th.
Phys. Daten	siehe 4. 7. Essigsäure-[trans-9-tetradecenyl-1-ester].

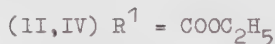
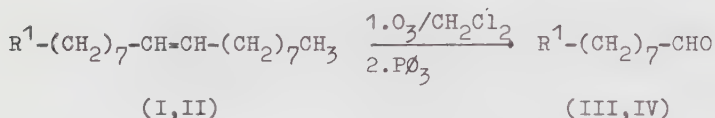
E Zusammenfassung

5. 1. Synthesen der einfach ungesättigten Insekten-Sexuallockstoffe und lockstoffähnlichen Verbindungen

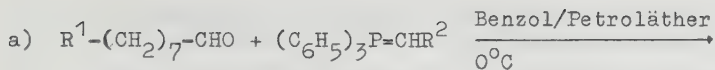
5. 1. 1. Verbindungen der cis-Konfiguration

Zur Synthese von einfach ungesättigten Insekten-Sexuallockstoffen und Verbindungen ähnlicher Konfiguration wurden einfache Verfahren entwickelt.

Ausgehend vom Essigsäureester des Oleylalkohols (I) bzw. vom Äthylester der Oleinsäure (II) erhält man durch Ozonolyse das 9-Acetoxyanonanal (III) bzw. das 8-Carboäthoxyoctanal(IV).

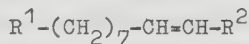


Die Aldehyde (III und IV) wurden durch anschließende cis-stereospezifische Wittig-Reaktion mit den Alkylidetriphenylphosphoranen (V und VII) zu den Essigsäureestern der in 9-Stellung ungesättigten, geradkettigen und verzweigten Alkoholen (VI und IIX) umgesetzt. Auf die gleiche Weise werden die verzweigten Carbonsäureester dargestellt (IX).

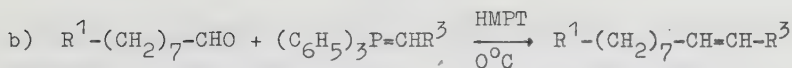


(III,IV)

(V)



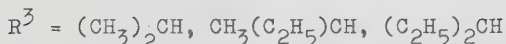
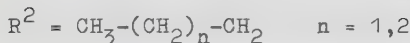
(VI)



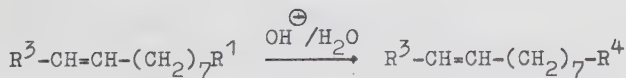
(III,IV)

(VII)

(IIX,IX)

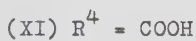


Die Stereospezifität der cis-Carbonylolefinierung ist bei Verwendung salzhaltiger Ylide in Hexamethylphosphorsäuretriamid (a) als Lösungsmittel höher als in anderen Lösungsmitteln (b) bei salzfreier Arbeitsweise. Unter Beibehaltung der cis-Konfiguration der Doppelbindung erhält man durch Verseifung der Ester (IIX und IX) mit Kaliumhydroxid/Wasser die verzweigten primären Alkenole (X) und die verzweigten ungesättigten Carbonsäuren vom Typ (XI).

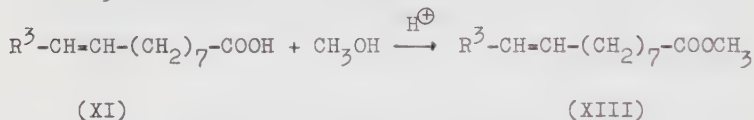
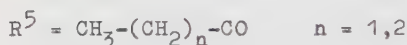
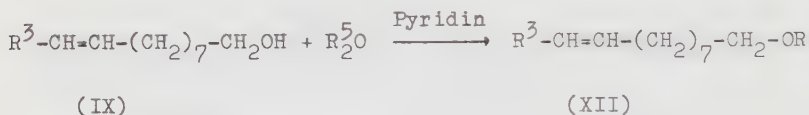


(IIX,IX)

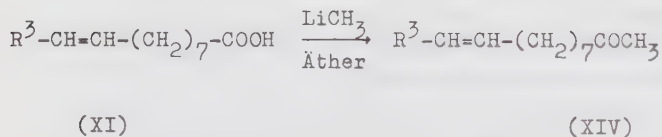
(X,XI)



Schonende Veresterung der Alkohole (X) mit Propionsäure- bzw. Buttersäureanhydrid in Pyridin ergibt die Propion- und Buttersäureester der primären Alkohole von verzweigten cis-9-Alkenen (XII), Veresterung der Carbonsäuren (XI) mit Methanol und Schwefelsäure ergibt die Methyl ester der verzweigten, in 9-Stellung ungesättigten Carbonsäuren (XIII) mit der Z-Konfiguration.



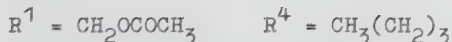
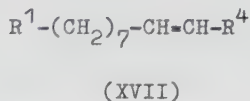
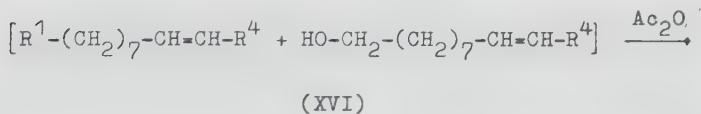
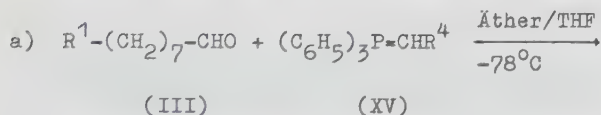
Durch Umsetzung mit Lithiummethyl in Äther erhält man aus den Carbonsäuren (XI) die ungesättigten Methylketone (XIV).

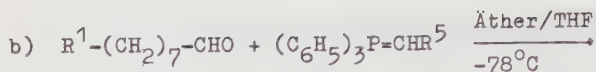


5. 1. 2. Verbindungen der trans-Konfiguration

Zur Synthese von einfach ungesättigten Insekten-Sexuallockstoffen und lockstoffähnlichen Verbindungen der trans-Konfiguration wurde die trans-stereospezifische Carbonyl-olefinierung nach M. Schlosser und K. F. Christmann sowie die Isomerisierung des Essigsäure-[cis-9-tetradecenyl-1-esters] untersucht.

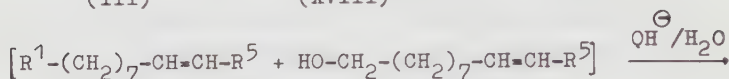
Ausgehend vom 9-Acetoxy-nonanal (III) und n-Alkyliden-triphenylphosphoranen (XV und XVIII) erhält man durch trans-stereospezifische Wittig-Reaktion in Äther/THF bei anschließender Acetylierung mit Acetanhydrid und Phosphorsäure (a) bzw. Verseifung mit Kaliumhydroxid (b) die primären Essigsäureester der cis-9-ungesättigten Alkohole (XVII) bzw. die primären Alkohole (XX) selbst.



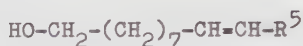


(III)

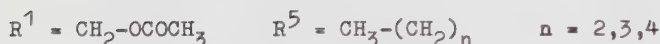
(XVIII)



(IXX)

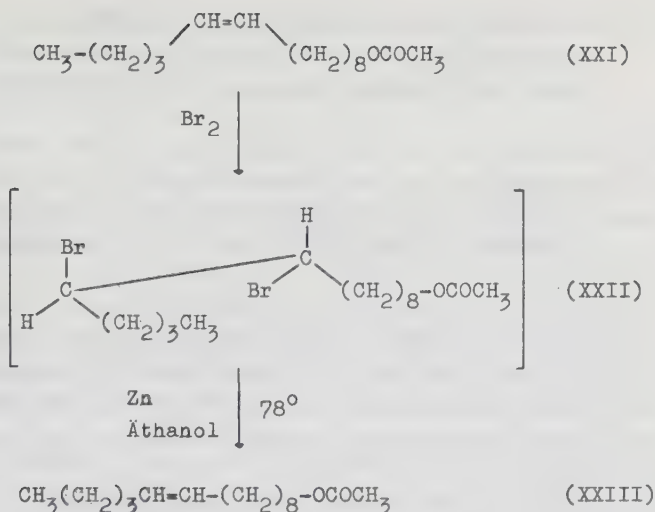


(XX)



Die dargestellten Verbindungen (XVII) und (XX) sind ein Gemisch aus cis- und trans-Formen, die sich im Verhältnis von 70:30% zusammensetzen.

Eine Isomerisierung des Essigsäure-[cis-9-tetradecenyl-1-esters] (XXI) zu Essigsäure-[trans-9-tetradecenyl-1-ester] (XXIII) über Essigsäure-[threo-9,10-dibrom-tetradecanyl-1-ester] (XXII) lieferte das gleiche cis-trans-Verhältnis der Isomeren im Essigsäure-[9-tetradecenyl-1-ester] (XXIII).



5. 2. Bestimmung des cis-trans-Isomeren Verhältnisses im Essigsäure-[9-tetradecenyl-1-ester]

Die Bestimmung des cis-trans-Verhältnisses der Isomeren im Essigsäure-[9-tetradecenyl-1-ester] gelingt mit der IR-Spektroskopie durch Vergleich der Spektren der reinen trans- bzw. cis-Verbindung mit dem Spektrum des cis-trans-Verbindungsgemisches. Vermittels des Lambert-Beerschen Gesetzes wurde ein cis-trans-Verhältnis der Isomeren im Essigsäure-[9-tetradecenyl-1-ester] von 70:30% gefunden.

Die stereochemisch reinen Verbindungen wurden durch präparative Argentationschromatographie gewonnen.

5. 3. Biologische Aktivität der Insekten-Sexuallockstoffe und lockstoffähnlicher Verbindungen auf Grund elektrophysiologischer Summenableitungen

Mit den im Verlauf dieser Arbeit dargestellten Insekten-Sexuallockstoffen und lockstoffähnlichen Verbindungen wurden an 22 Noctuiden-Arten elektrophysiologische Summenableitungen von E. Priesner vorgenommen.

Essigsäure-[cis-9-tetradecenyl-1-ester] zeigt bei den Arten *Cucullia umbratica*, *Hyssia cavernosa*, *Polia nana* und *Polia pisi* eine dem arteigenen Lockstoff entsprechende hohe Aktivität, ebenso die Verbindung Essigsäure-[trans-9-tetradecenyl-1-ester] bei der Art *Acosmetia caliginosa*.

Die methyl- und äthylverzweigten lockstoffähnlichen Verbindungen zeigen eine geringere Aktivität als die unverzweigten Moleküle gleicher Kettenlänge. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit dem von H. J. Bestmann und E. Priesner entwickelten Modell zur Wechselwirkung zwischen Pheromon und Rezeptor.

Als neue lockstoffähnliche Verbindungen mit hoher Aktivität müssen die verzweigten cis-10-Alkene mit einer Oxofunktion in 2-Stellung angesehen werden.

Eine Zusammenfassung der im Verlauf dieser Arbeit dargestellten Insekten-Sexuallockstoffe und lockstoffähnlichen Verbindungen gibt die folgende Übersicht.

Tabelle I

Hergestellte Lockstoffe

cis-ESTER⁺)

Essigsäure-[11-methyl-cis-9-dodecenyl-1-ester]

Essigsäure-[11-methyl-cis-9-tridecenyl-1-ester]

Essigsäure-[11-äthyl-cis-9-tridecenyl-1-ester]

Propionsäure-[11-methyl-cis-9-dodecenyl-1-ester]

Propionsäure-[11-methyl-cis-9-tridecenyl-1-ester]

Propionsäure-[11-äthyl-cis-9-tridecenyl-1-ester]

Buttersäure-[11-methyl-cis-9-dodecenyl-1-ester]

Buttersäure-[11-methyl-cis-9-tridecenyl-1-ester]

Buttersäure-[11-äthyl-cis-9-tridecenyl-1-ester]

11-Methyl-cis-9-dodecensäuremethylester

11-Methyl-cis-9-tridecensäuremethylester

11-Äthyl-cis-9-tridecensäuremethylester

11-Methyl-cis-9-dodecensäureäthylester

11-Methyl-cis-9-tridecensäureäthylester

11-Äthyl-cis-9-tridecensäureäthylester

cis-CARBONSÄUREN⁺)

11-Methyl-cis-9-dodecensäure

11-Methyl-cis-9-tridecensäure

11-Äthyl-cis-9-tridecensäure

+) 95% cis

Fortsetzung Tabelle I

Hergestellte Lockstoffe

cis-KETONE⁺⁾

12-Methyl-cis-10-tridecenon-2
13-Methyl-cis-10-tetradecenon-2
13-Äthyl-cis-10-tetradecenon-2

cis-ALKOHOLE⁺⁾

11-Methyl-cis-9-dodecenol
11-Methyl-cis-9-tridecenol
11-Äthyl-cis-9-tridecenol

trans-ALKOHOLE⁺⁺⁾

trans-9-Tridecenol
trans-9-Tetradecenol
trans-9-Pentadecenol

Chromatographisch isolierte Lockstoffe

cis-ESTER

Essigsäure-[cis-9-tetradecenyl-1-ester]

trans-ESTER

Essigsäure-[trans-9-tetradecenyl-1-ester]

+) 95% cis ++) 30% trans

L e b e n s l a u f

Peter R a n g e

3. 7. 1942: Geboren in Groß-Schlönwitz/Pom. als
Sohn des Pastors Otto Range und seiner
Ehefrau Elisabeth, geb. Zielske
- 1949 - 1953 Grundschohle in Aschendorf/Ems
- 1953 - 1962 Gymnasium in Leer/Ostfrieslan
8. 2. 1962: Reifezeugnis
- 1962 - 1970 Studium der Chemie in Erlangen
26. 6. 1965: Diplom-Chemiker-Vorprüfung
19. 12. 1968: Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
- 1969 - 1970 Diplomarbeit unter Anleitung von
Herrn Prof. Dr. H. J. Bestmann

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hög, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990